N° d'Ordre : 1

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 5273

Bordeaux 1971

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARC CLAUSSE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions

---

Soutenue le 26 Janvier 1971 devant la Commission d'examen :

Président :	M. A. ROUSSET,	Professeur, Membre correspondant de l'Institut
Examinateurs :	M. R. GUILLIEN,	Professeur
	M. R. SERVANT,	Professeur
	M. C. LAFARGUE,	Professeur
	M. L. BABIN,	Maître de Conférences

- 1971 -

N° d'Ordre : 1

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 5273

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARC CLAUSSE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions

Soutenue le 26 Janvier 1971 devant la Commission d'examen :

Président :	M. A. ROUSSET,	Professeur, Membre correspondant de l'Institut
Examinateurs :	M. R. GUILLIEN,	Professeur
	M. R. SERVANT,	Professeur
	M. C. LAFARGUE,	Professeur
	M. L. BABIN,	Maître de Conférences

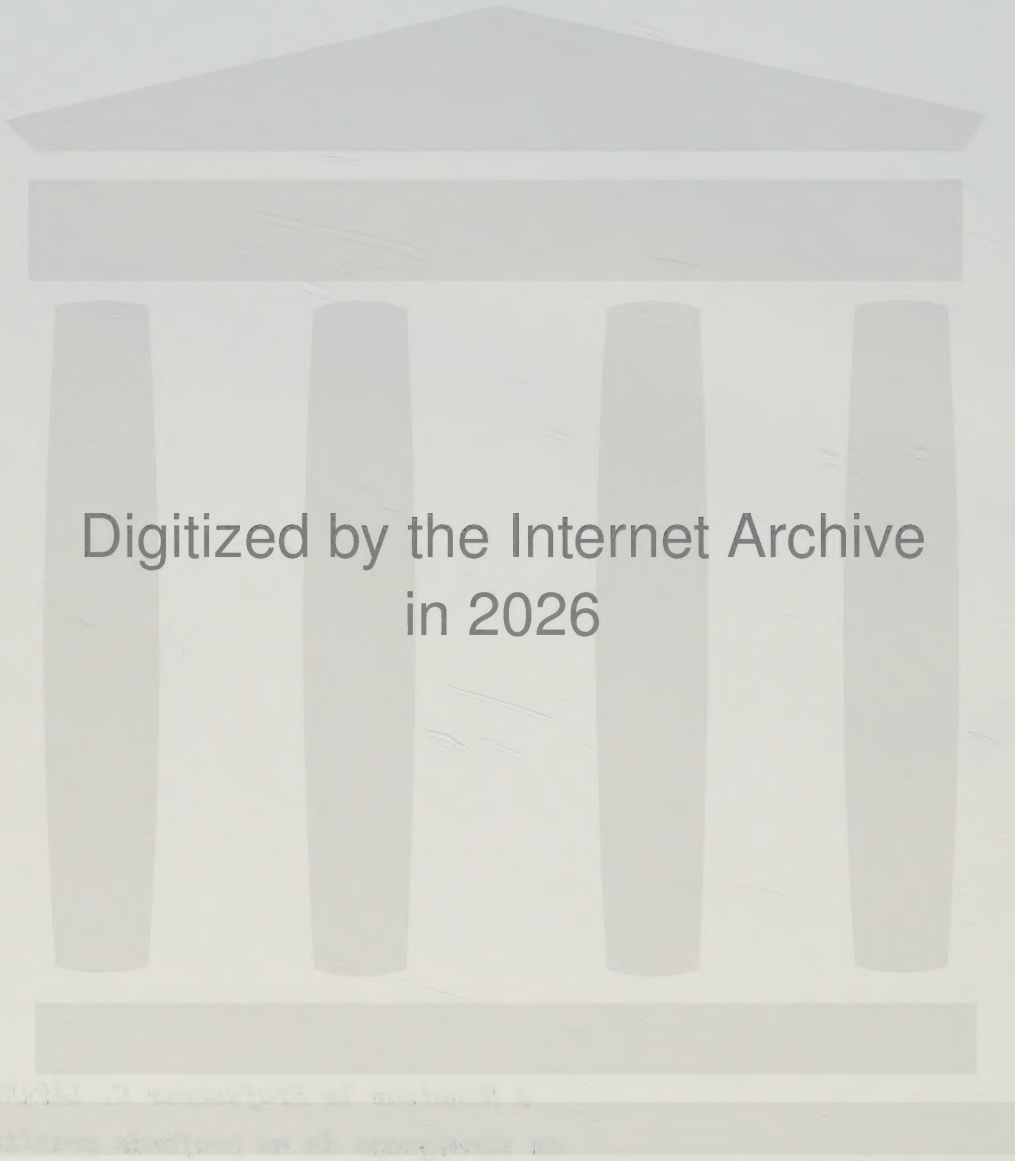
- 1971 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

"Il importe d'être familier avec les inconvénients de penser".

ALAIN (Minerve)

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE,
en témoignage de ma profonde gratitude.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0028

A Danièle,
Compagne dévouée et bienveillante.

A MES PARENTS

A TOUS LES MIENS.

Cette étude a été réalisée à l'Université de PAU, dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Thermodynamique et Physique Moléculaire sous la Direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE.

Tout au long de mes travaux, j'ai largement profité de ses conseils et de ses encouragements ; il m'est particulièrement agréable de lui exprimer ma profonde gratitude.

Ma respectueuse reconnaissance est acquise à Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, qui m'a fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Messieurs les Professeurs R. GUILLIEN et R. SERVANT, ainsi qu'à Monsieur L. BABIN, Maître de Conférences, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici Monsieur J. LACHAISE et Monsieur R. ROYER pour leur efficace collaboration.

Enfin, je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à tout le personnel du Laboratoire et du Secrétariat pour leur aide efficace et leur dévouement.

SOMMAIRE

NOTATIONS EMPLOYEES ..... p. 3

INTRODUCTION

A) POSITION DU PROBLEME ..... p. 7

B) PRESENTATION DU TRAVAIL ..... p. 9

CHAPITRE I

A) INTRODUCTION ..... p. 13

B) GENERALITES ..... p. 15

C) ANALYSE DES LOIS DE MELANGE ..... p. 19

C_1) ETUDES DES MODELES ..... p. 21

I . Cas des champs électromagnétiques indépendants du temps ..... p. 21

II . Cas des champs électromagnétiques alternatifs sinusoïdaux. ..... p. 54

C_2) LOIS DE MELANGE OBTENUES A PARTIR DE CONSIDERATIONS GENERALES ..... p. 88

D) CONCLUSIONS ..... p. 95

CHAPITRE II

A) INTRODUCTION ..... p. 99

B) LE "MODELE STRATIFIE" p.101

C) LE "MODELE DE LA DISPERSION SPHERIQUE" p.103

D) FORMULE DE T. HANAI : CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA RELAXATION DANS LE CAS DE CONSTITUANTS CONDUCTEURS ET NON POLAIRES p.111

I . Approche théorique du problème p.111

II . Analyse de la formule de T. HANAI p.116

III . Exemple de non-relaxation : propriétés diélectriques des émulsions de mercure p.126

E) CONCLUSIONS . PRESENTATION DE LA SUITE DU TRAVAIL p.133

CHAPITRE III

INTRODUCTION p.137

A) POSITION DU PROBLEME p.139

B) LES METHODES EMPLOYEES p.141

I . Analyse numérique de la formule de T.HANAI p.141

II . Etude expérimentale des émulsions à phase aqueuse dispersée p.142

PREMIERE PARTIE. ANALYSE NUMERIQUE DE LA FORMULE DE T.HANAI p.147

A) INTRODUCTION p.149

B) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNIQUEMENT UNE ABSORPTION PAR CONDUCTION ... p.151

C) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNIQUEMENT UNE ABSORPTION DIPOLAIRE DEBYE p.167

D) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNE DOUBLE ABSORPTION, PAR CONDUCTION ET DIPOLAIRE DEBYE, LES DEUX DOMAINES D'ABSORPTION ETANT DISJOINTS p.179

E) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNE DOUBLE ABSORPTION, PAR CONDUCTION ET DIPOLAIRE DEBYE, LES DEUX DOMAINES D'ABSORPTION SE RECOUVRANT p.189

I . "Recouvrement faible" p.191

II . "Recouvrement moyen" p.194

III . "Recouvrement fort" p.222

F) CONCLUSIONS p.233

DEUXIEME PARTIE. ETUDE EXPERIMENTALE DES EMULSIONS D'EAU ET DES EMULSIONS DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES p.239

A) INTRODUCTION p.241

B) PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU ET DES EMULSIONS DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES DANS LE DOMAINE DES BASSES FREQUENCES (100 Hz - 3 MHz) p.243

C) PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU ET DES EMULSIONS DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES DANS LE DOMAINE DES HAUTES FREQUENCES (600 MHz - 10 GHz) p.269

D) CONCLUSIONS p.285

E) TABLEAUX (permittivité complexe des émulsions d'eau et des émulsions de solutions salines) p.287

CONCLUSIONS p.307

CONCLUSION GENERALE p.311

BIBLIOGRAPHIE p.315

NOTATIONS EMPLOYEES

Φ fraction volumique du constituant (1) dans un mélange binaire.

$1 - \Phi$ fraction volumique du constituant (2) dans un mélange binaire.

ε_o permittivité du vide.

ε'_{1s} permittivité relative statique du constituant (1).

ε'_{2s} permittivité relative statique du constituant (2).

ε'_s permittivité relative statique du mélange.

ε'_ℓ permittivité relative statique du mélange dans le cas où l'un des composants est très conducteur.

χ_{1s} conductivité stationnaire du constituant (1).

χ_{2s} conductivité stationnaire du constituant (2).

χ_s conductivité stationnaire du mélange.

χ_ℓ conductivité stationnaire du mélange dans le cas où l'un des constituants est un isolant.

τ_1 constante de temps du constituant (1) : $\tau_1 = \dfrac{\varepsilon_o \varepsilon'_{1s}}{\chi_{1s}}$

τ_2 constante de temps du constituant (2).

τ constante de temps du mélange.

τ' constante de temps apparente du mélange : $\tau' = \dfrac{\varepsilon_o \varepsilon'_s}{\chi_s}$

χ^*_1 conductivité complexe du constituant (1).

χ^*_2 conductivité complexe du constituant (2).

χ^* conductivité complexe du mélange.

ε^*_1 permittivité relative complexe du constituant (1).

ε^*_2 permittivité relative complexe du constituant (2).

ε^* permittivité relative complexe du mélange.

ε' partie réelle de ε^*

ε'' coefficient de la partie imaginaire de ε^*

ε'_∞ permittivité relative limite du mélange aux hautes fréquences (dans le cas de l'effet MAXWELL-WAGNER).

ε'_0 permittivité relative limite du mélange aux basses fréquences (dans le cas de l'effet MAXWELL-WAGNER).

τ temps de relaxation du mélange (dans le cas de l'effet MAXWELL-WAGNER).

u_1 énergie d'activation de conductivité du constituant (1).

u_2 énergie d'activation de conductivité du constituant (2).

u énergie d'activation de relaxation du mélange (dans le cas de l'effet MAXWELL-WAGNER).

ε'_{1s} permittivité relative statique du constituant (1).

ε'_{1d} permittivité relative optique du constituant (2).

$\overline{\tau}_1$ temps de relaxation du constituant (1) (dans le cas d'une absorption dipolaire DEBYE).

$\overline{u}_1$ énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE du constituant (1).

ε'_s permittivité relative statique du mélange.

ε'_d permittivité relative optique du mélange.

$\overline{\tau}$ temps de relaxation du mélange (dans le cas où le constituant (1) présente une absorption dipolaire DEBYE.)

$\overline{u}$ énergie d'activation de relaxation du mélange (dans le cas où le constituant (1) présente une absorption dipolaire DEBYE).

$\hat{u}$ énergie d'activation de relaxation du mélange dans le cas où le constituant (1) présente une absorption par conduction et une absorption dipolaire DEBYE.

INTRODUCTION

A) POSITION DU PROBLEME.

B) PRESENTATION DU TRAVAIL.

A) POSITION DU PROBLEME.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude d'ensemble entreprise au Laboratoire, portant sur les propriétés des liquides et en particulier des liquides métastables.

De nombreux travaux effectués au Laboratoire ont permis de montrer que l'étude des liquides métastables est rendue particulièrement aisée si l'on utilise la technique des émulsions.

En effet, on peut très facilement obtenir des phases métastables (eau et solutions salines aqueuses surfondues, solutions salines aqueuses sursaturées) en dispersant le liquide à étudier sous forme de fines gouttelettes au sein d'un support adéquat (huile de vaseline, huile de silicones). Les degrés de métastabilité que l'on peut ainsi obtenir sont très importants : 40°C de surfusion pour des émulsions d'eau, par exemple.

Les conditions de rupture des phases métastables ainsi obtenues peuvent être détectées suivant différentes méthodes : analyse thermique différentielle, dilatométrie, analyse d'impédance en ondes kilométriques ou centimétriques.

Toutes ces techniques présentent l'avantage de fournir directement une réponse statistique qui renseigne sur les conditions dans lesquelles se produit la rupture d'état métastable d'une importante population de gouttes (de l'ordre de 10^6) dont les volumes sont généralement de l'ordre du micron-cube.

Utilisées au laboratoire, elles ont permis d'effectuer des études très complètes sur les propriétés de l'eau et des métaux surfondus, des solutions salines surfondues ou sursaturées et des amalgames d'indium.

Compte tenu de ces résultats, il convenait d'étendre les recherches et de s'intéresser aux propriétés des liquides métastables et à celles des phases solides obtenues par rupture de métastabilité. En particulier l'étude des propriétés diélectriques permettrait d'obtenir des renseignements sur la structure et les niveaux d'énergie des phases liquides métastables.

Le problème s'est alors posé de savoir dans quelle mesure les propriétés diélectriques des émulsions rendent compte de celles des phases qui y sont dispersées.

Il nous a donc fallu procéder au choix d'un modèle, donc d'une loi de mélange adéquate, dont les conditions de validité soient bien connues.

B) PRESENTATION DU TRAVAIL.

La recherche d'une loi de mélange susceptible de représenter le comportement diélectrique des émulsions nous conduit à examiner le problème des propriétés électriques des mélanges sous son aspect théorique. Après avoir procédé à l'analyse complète de quelques lois relatives à des modèles physiques simples, nous retiendrons la formule de T. HANAI, fondée sur les propriétés diélectriques des dispersions de sphères au sein d'un milieu continu (Chapitre I).

La confrontation de cette formule et de divers travaux expérimentaux relatifs aux propriétés diélectriques des émulsions permettra de montrer quels sont les points à préciser et les lacunes à combler, tant du point de vue théorique qu'expérimental (Chapitre II).

Pour la formule de T. HANAI, comme pour toute loi de mélange, le problème qui se pose est double.

Il s'agit tout d'abord de déterminer les propriétés diélectriques d'une émulsion, connaissant celles de la phase dispersée. Nous montrerons comment, par analyse numérique de la formule de T. HANAI, nous avons pu déterminer différents types de relaxation observables sur les émulsions, connaissant les propriétés diélectriques de la phase dispersée (Chapitre III - 1° Partie).

Il faut ensuite savoir déterminer les propriétés diélectriques de la phase dispersée à partir de celles d'une émulsion. Bien que la résolution de ce problème soit en général délicate à effectuer, nous montrerons que le comportement des émulsions à phase aqueuse liquide dispersée rend compte de façon très satisfaisante des propriétés diélectriques de l'eau et des solutions salines aqueuses (Chapitre III - 2° Partie).

C H A P I T R E I

A) INTRODUCTION.

B) GENERALITES.

C) ANALYSE DES LOIS DE MELANGE.

C_1) ETUDES DES MODELES.

I . Cas des champs électromagnétiques indépendants du temps.

II . Cas des champs électromagnétiques alternatifs sinusoïdaux.

C_2) LOIS DE MELANGE OBTENUES A PARTIR DE CONSIDERATIONS GENERALES.

D) CONCLUSIONS.

A) INTRODUCTION

L'étude des propriétés électriques des mélanges a suscité l'intérêt de très nombreux chercheurs, dès avant 1900, et un grand nombre de lois de mélange ont été proposées.

Malheureusement, beaucoup de travaux manquent de généralité, et il existe dans ce domaine très peu d'articles de synthèse.

En conséquence, plutôt que de procéder à une analyse critique exhaustive de la littérature,nous nous sommes proposés d'étudier de manière complète quelques cas simples et d'essayer de dégager ainsi quelques résultats généraux.

En particulier, nous montrerons comment on peut justifier, en se fondant sur les lois générales de l'électromagnétisme, la généralisation au cas des permittivités complexes des formules relatives aux permittivités statiques ou aux conductivités stationnaires.

Nous montrerons également comment on peut relier, de manière simple, certaines propriétés d'un mélange aux caractéristiques des substances qui le composent.

Après avoir introduit quelques généralités sur le problème des lois de mélange, nous examinerons dans ce qui suit quelques lois fondées sur des modèles physiques simples (milieu stratifié, dispersion de sphères au sein d'un milieu continu) en procédant d'abord à une analyse dans le cas de champs électromagnétiques indépendants du temps, puis à une analyse dans le cas de champs électromagnétiques alternatifs sinusoïdaux.

B) GENERALITES

L'étude des propriétés physiques de nombreux matériaux est rendue difficile par le fait que l'on n'en possède pas d'échantillons massifs et homogènes mais seulement des échantillons pulvérulents.

On tourne la difficulté en employant la méthode connue sous le nom de "méthode d'immersion" ; celle-ci consiste à déterminer les propriétés de la substance inconnue à partir de celles d'un mélange de cette substance et d'une substance connue.

Par exemple, pour déterminer la permittivité ε_1 d'une substance pulvérulente inconnue (1) , on mesure la permittivité ε d'un mélange constitué d'une certaine quantité de la substance (1) et d'une certaine quantité d'une substance (2), liquide ou pulvérulente,dont on connait la permittivité ε_2. Il est évidemment nécessaire de savoir déduire de la connaissance de ε , de ε_2 et de Φ , proportion volumique de la substance(1)dans le mélange, la valeur de la permittivité ε_1 ; il faut pour cela connaître la loi de variation de la permittivité du mélange en fonction des permittivités des composants et des proportions de ceux-ci dans le mélange:

$$\varepsilon = f(\varepsilon_1 , \varepsilon_2 , \Phi)$$

Inversement, on peut se proposer de fabriquer un échantillon d'une substance diélectrique artificielle de permittivité ε , en réalisant un mélange de proportions adéquates de deux constituants de permittivités respectives ε_1 et ε_2 ; là encore la connaissance d'une loi de mélange est nécessaire.

On voit donc que la résolution du problème des lois de mélange présente un intérêt pratique considérable.

Mais, au delà de ces problèmes pratiques, se posent des problèmes plus fondamentaux tels que celui du comportement d'un mélange de substances vis à vis d'un champ électromagnétique appliqué (propagation des ondes électromagnétiques dans des milieux stratifiés, ou dans des dispersions de granules au sein d'un milieu continu , brouillards par exemple).

Avant de procéder à l'analyse, nous préciserons certaines notions relatives à l'homogénéité et à l'isotropie des mélanges.

Nous appelons mélange un milieu macroscopiquement homogène obtenu par mixtion intime de deux substances elles-mêmes homogènes, tel que la porportion des deux substances soit constante sur tout le volume qu'il occupe. Deux types de mélanges sont à distinguer ; les "mélanges réciproques" et les "dispersions".

Dans le cas d'un "mélange réciproque", chacune des deux substances composantes est sous forme de granules. Si l'on considère un volume v du mélange, de dimensions grandes devant les dimensions des granules, la proportion volumique de chaque substance à l'intérieur du volume v est indépendante du choix de celui-ci.

Une "dispersion" est constituée d'un ensemble de granules d'une substance noyés au sein d'une autre substance. Si le nombre de granules est N , la substance où ils sont noyés constitue un domaine multiplement connexe dont l'ordre de connexion est égal à N + 1 ; nous dirons qu'elle constitue une "phase continue".

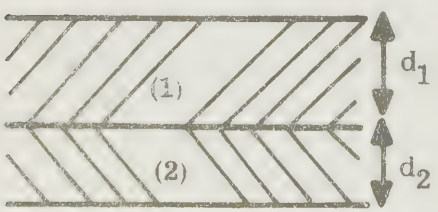
L'ensemble des granules constitue un domaine non connexe ; nous dirons qu'il s'agit de "la phase dispersée".

Si l'on considère un volume v du mélange, de dimensions grandes vis à vis des dimensions des granules, la proportion volumique de la phase dispersée à l'intérieur du volume v est indépendante du choix de celui-ci.

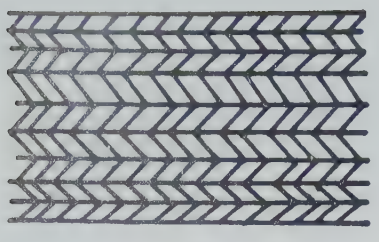
On voit donc que, dans les deux cas, un mélange présente une hétérogénéité locale, et une homogénéité globale.

Il y a cependant quelques cas importants assez particuliers, tels que le milieu stratifié, ou le mélange constitué d'une sphère unique noyée au sein d'un milieu continu.

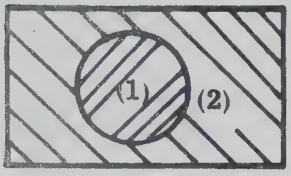
On prend comme modèle le milieu obtenu en accolant une lame d'épaisseur d_1 d'une substance homogène (1) et une lame d'épaisseur d_2 d'une substance homogène (2).

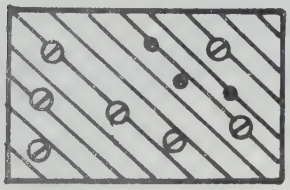


Le système ainsi obtenu ne répond pas à la définition du mélange que nous avons donnée, puisqu'il y a dans ce cas homogénéité locale et hétérogénéité globale.



Cependant, le comportement d'un tel système vis à vis d'un champ électrique appliqué est, pour des longueurs d'ondes assez grandes, identique à celui d'une stratification résultant de l'empilement alterné d'un grand nombre de lamelles des deux constituants, à laquelle peut s'appliquer la définition du "mélange réciproque".





De même, si l'on considère le mélange constitué par une sphère de rayon R noyée au sein d'un milieu continu, son comportement est identique à celui d'une dispersion de sphérules, dont le volume total est égal au volume de la grande sphère. Il y a cependant ici une limitation : pour qu'il y ait identité de comportement, il faut que le volume de la sphère n'excède pas 8 % environ du volume total du mélange.

En ce qui concerne l'isotropie, le problème est assez compliqué.

Dans le cas d'un mélange réciproque, si les particules qui le composent sont orientées au hasard, le mélange ne montre pas d'anisotropie d'ensemble, que les substances composantes soient isotropes ou non. Mais si les particules ont une géométrie assez sélective et possèdent un certain degré d'orientation dans leur arrangement, le mélange présente une anisotropie d'ensemble, même si les substances composantes sont isotropes.

Un exemple de cette situation est celui du milieu stratifié qui se comporte différemment selon que le champ électrique appliqué est parallèle ou perpendiculaire aux interfaces des deux substances composantes.

Dans le cas d'une dispersion, si les particules dispersées sont orientées au hasard dans un milieu continu isotrope, le mélange ne présente pas d'anisotropie d'ensemble, même si la substance dispersée est anisotrope.

Si les particules dispersées ont une géométrie assez sélective et possèdent un certain degré d'orientation, la dispersion présente une anisotropie d'ensemble même si les deux substances qui la composent sont isotropes.

De toute façon, chaque fois que l'une au moins des substances est anisotrope, il faut en tenir compte pour le calcul de la propriété globale du mélange, que celui-ci soit isotrope ou anisotrope. Dans tout ce qui suit, nous nous limiterons au cas de substances isotropes.

C) ANALYSE DES LOIS DE MELANGES.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, il n'est pas question d'analyser en détail toutes les lois proposées dans la littérature pour représenter les propriétés électriques des mélanges binaires.

Nous nous sommes donc limités à l'étude de deux modèles physiques simples, le "modèle stratifié" et le "modèle de la dispersion sphérique". Après avoir analysé leurs propriétés dans le cas de champs électromagnétiques indépendants du temps, nous montrerons comment les résultats obtenus peuvent être généralisés au cas de champs électromagnétiques alternatifs sinusoïdaux.

Nous parlerons également des lois synthétiques proposées par J. A. REYNOLDS et J. M. HOUGH pour représenter la permittivité des mélanges binaires.

Nous indiquerons enfin la méthode adoptée par K. LICHTENECKER et K. ROTHER.

C_1) ETUDE DES MODELES.

* * * * * * * * * * * * * * * * *

I - CAS DES CHAMPS ELECTROMAGNETIQUES INDEPENDANTS DU TEMPS.

1 . Généralités.

a) Les équations générales des champs électromagnétiques.

Les équations générales des champs électromagnétiques s'écrivent :

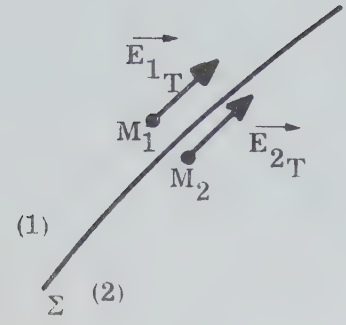
$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{rot}\ \vec{H} - \vec{J}$$

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\vec{rot}\ \vec{E}$$

La conservativité du flux du vecteur de POYNTING, $\vec{\mathcal{P}} = \vec{E} \wedge \vec{H}$, au passage d'une surface de discontinuité implique la continuité des composantes tangentielles des champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$:

$$E_{1T} = E_{2T}$$

$$H_{1T} = H_{2T}$$



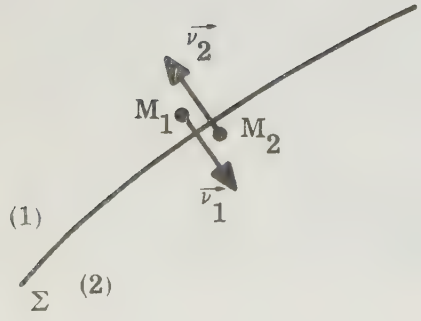
Les équations générales des champs électromagnétiques sont donc complétées par le système d'équations suivantes :

Equations d'espace :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{D} = \rho \\ \operatorname{div} \vec{J} = -\dfrac{\partial \rho}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0 \end{cases}$$

Equations sur les surfaces de discontinuité :

$$\begin{cases} D_{1\nu_1} + D_{2\nu_2} = -\sigma \\ J_{1\nu_1} + J_{2\nu_2} = \dfrac{\partial \sigma}{\partial t} \\ B_{1\nu_1} + B_{2\nu_2} = 0 \end{cases}$$



On désigne par $(D_{1\nu_1}, D_{2\nu_2})$, $(J_{1\nu_1}, J_{2\nu_2})$, et $(B_{1\nu_1}, B_{2\nu_2})$ les composantes normales des vecteurs $\vec{D}$, $\vec{J}$ et $\vec{B}$ évaluées en deux points M_1 et M_2 très voisins situés de part et d'autre d'une surface de discontinuité Σ, suivant les directions de demi-normales positives $\vec{\nu}_1$ et $\vec{\nu}_2$ dirigées de l'intérieur du milieu considéré vers l'extérieur.

b) Les équations de liaisons.

Les équations de liaison traduisent les relations existant entre le déplacement électrique $\vec{D}$ et le champ électrique $\vec{E}$, entre le vecteur densité de courant $\vec{J}$ et le champ électrique, entre l'induction magnétique $\vec{B}$ et le champ magnétique $\vec{H}$.

Dans le cas général, ces relations, qui traduisent les propriétés électriques et magnétiques des milieux, sont des équations tensorielles de la forme :

$$\vec{D} = [\varepsilon]\ \vec{E}$$

$$\vec{J} = [\chi]\ \vec{E}$$

$$\vec{B} = [\mu]\ \vec{H}$$

$[\varepsilon]$ étant le tenseur des permittivités, $[\chi]$ le tenseur des conductivités, et $[\mu]$ celui des perméabilités.

Si les milieux considérés sont des milieux homogènes, isotropes et linéaires, ces équations tensorielles deviennent de simples relations linéaires :

$$\vec{D} = \varepsilon\ \vec{E}$$

$$\vec{J} = \chi\ \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu\ \vec{H}$$

c) Cas des champs indépendants du temps.

Les grandeurs ne dépendant pas du temps, les équations générales deviennent :

$$\vec{\text{rot}}\ \vec{H} = \vec{J}$$

$$\vec{\text{rot}}\ \vec{E} = 0$$

A la surface de séparation de deux milieux, on a :

$$D_1 \nu_1 + D_2 \nu_2 = -\sigma$$

$$J_1 \nu_1 + J_2 \nu_2 = 0$$

$$B_1 \nu_1 + B_2 \nu_2 = 0$$

c_1) Champs statiques.

Comme il n'y a pas de déplacement d'ensemble de charges électriques, le vecteur densité de courant $\vec{J}$ est nul. $\left(\text{Si } \chi \neq 0 \text{ (milieu conducteur)}, \vec{E} = 0 \text{ ; si } \chi = 0 \text{ (milieu isolant)}, \vec{E} \neq 0\right)$.

Les équations relatives au champ et au déplacement électrique sont alors :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E} = 0$$

$$\text{div}\ \vec{D} = \rho$$

$$D_{1\nu_1} + D_{2\nu_2} = -\sigma$$

$$\vec{D} = \varepsilon_o \varepsilon'_s \vec{E}$$

en désignant par ε'_s la permittivité statique relative du milieu considéré.

c_2) Champs stationnaires.

Les équations relatives au vecteur densité de courant $\vec{J}$ et au champ électrique $\vec{E}$ sont alors :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E} = 0$$

$$\text{div}\ \vec{J} = 0$$

$$J_{1\nu_1} + J_{2\nu_2} = 0$$

$$\vec{J} = \chi_s \vec{E}$$

en désignant par χ_s la conductivité stationnaire du milieu considéré.

d) Etablissement des lois de mélange.

Pour établir les lois de mélange, il faut résoudre les équations du champ électrique en tenant compte de la géométrie du système.

On considèrera toujours que les sources du champ appliqué sont extérieures au système, ce qui implique que sur tout le volume du mélange on a :

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0$$

Dans le cas des champs statiques, le champ électrique dérive d'un potentiel obéissant à l'équation de LAPLACE, et la discontinuité de sa composante normale à l'interface de deux milieux est imposée par la relation :

$$D_{1\nu_1} + D_{2\nu_2} = -\sigma$$

soit :
$$\varepsilon'_{1s} E_{1\nu_1} + \varepsilon'_{2s} E_{2\nu_2} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_o}$$

Comme on considèrera toujours qu'il n'y a pas de charges libres piégées au niveau des interfaces, la discontinuité de la composante normale du champ est donnée par :

$$\varepsilon'_{1s} E_{1\nu_1} + \varepsilon'_{2s} E_{2\nu_2} = 0$$

Dans le cas des champs stationnaires, le champ électrique dérive d'un potentiel obéissant à l'équation de LAPLACE, et la discontinuité de sa composante normale à l'interface de deux milieux est imposée par la relation :

$$J_{1\nu_1} + J_{2\nu_2} = 0$$

soit :
$$\chi_{1s} E_{1\nu_1} + \chi_{2s} E_{2\nu_2} = 0$$

On voit donc que toutes les démonstrations effectuées dans le cas des champs statiques pour établir les lois de mélange relatives à la permittivité statique peuvent être transposées au cas des champs stationnaires pour établir les lois de mélange relatives à la conductivité stationnaire.

Les lois relatives à la permittivité statique étant établies, on peut en déduire les lois relatives à la conductivité stationnaire en remplaçant simplement dans les formules les permittivités par les conductivités.

2 . Etude du "modèle stratifié" et du "modèle de la dispersion sphérique".

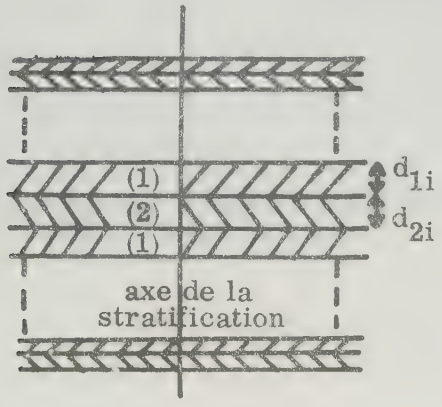
Pour cette analyse, notre choix s'est porté sur deux modèles simples le "modèle stratifié" et le "modèle de la dispersion sphérique".

Le modèle stratifié constitue en effet un exemple particulièrement simple de "mélange réciproque", dont l'étude complète peut être effectuée aisément.

Quant à l'autre modèle, il s'agit d'une "dispersion", de particules sphériques au sein d'un milieu continu ; il est évident qu'il présente un grand intérêt pour l'étude des propriétés électriques des émulsions.

a) Le "modèle stratifié" (Lois limites de O. WIENER)

On considère le système formé par l'empilement alterné de n lamelles d'une substance (1) et de n lamelles d'une substance (2) ; on désigne par S la surface de base commune à toutes les lamelles, par d_{1i} l'épaisseur de la lamelle de rang i de la substance (1) et par d_{2i} l'épaisseur de la lamelle de rang i de la substance (2).



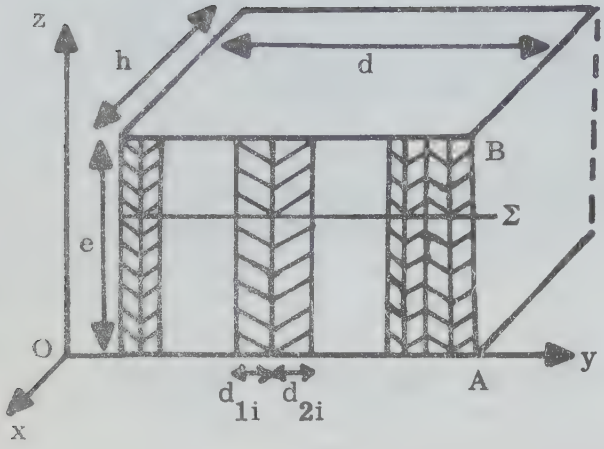
L'épaisseur totale de la stratification est égale à :

$$d = \sum_{i=1}^{n} d_{1i} + \sum_{i=1}^{n} d_{2i} = d_1 + d_2$$

en désignant par d_1 l'épaisseur totale de substance (1) et par d_2 l'épaisseur totale de substance (2).

Les propriétés électriques d'une telle stratification dépendent de l'orientation du champ électrique appliqué ; nous allons étudier les deux cas limites correspondant à des champs électriques uniformes appliqués perpendiculairement et parallèlement à l'axe de la stratification.

a_1) Le champ électrique appliqué est perpendiculaire à l'axe de la stratification.



Le système est disposé entre les armatures A et B d'un condensateur plan comme l'indique la figure ci-contre.

Entre les armatures, il existe une différence de potentiel constante

$V_A - V_B = V_o > 0$ pour fixer les idées .

$a_{1.1}$) Les deux substances sont des isolants parfaits de permittivités statiques respectives ε'_{1s} et ε'_{2s}.

L'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrostatique.

La résolution de l'équation de LAPLACE fournit l'expression du potentiel V dans l'espace intérieur au condensateur :

$$V = V_o \left(1 - \frac{z}{e}\right)$$

Le champ électrique est uniforme, perpendiculaire aux armatures, et de module égal à :

$$E_o = \frac{V_o}{e}$$

La loi de conservativité du flux du déplacement électrique $\vec{D}$ permet d'écrire que le flux de $\vec{D}$ à travers une surface plane Σ parallèle aux armatures (surface équipotentielle) est égal à la charge Q_o portée par l'armature positive :

$$\int_{\Sigma} \vec{D} \cdot \vec{\nu} \, ds = Q_o$$

(On néglige évidemment les effets perturbateurs aux bords du condensateur).

A l'intérieur d'une lamelle de substance (1) le déplacement électrique $\vec{D}$ est égal à $\vec{D}_1 = \varepsilon_o \varepsilon'_{1s} \vec{E}_o$, tandis qu'à l'intérieur d'une

lamelle de (2) on a $\vec{D} = \vec{D}_2 = \varepsilon_o \ \varepsilon'_{2s} \ \vec{E}_o$.

On a donc, puisque $\vec{E}_o$ est uniforme :

$$Q_o = \int_{\Sigma} \vec{D} \cdot \vec{\nu} \, ds = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_o \ \varepsilon'_{1s} \ E_o \ h \ d_{1i} + \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_o \ \varepsilon'_{2s} \ E_o \ h \ d_{2i}$$

Soit : $Q_o = \varepsilon_o \ E_o \ h \ (\varepsilon'_{1s} \ d_1 + \varepsilon'_{2s} \ d_2)$

En remplaçant E_o par son expression en fonction de V_o , on obtient :

$$Q_o = \frac{\varepsilon_o \ h}{e} \ (\varepsilon'_{1s} \ d_1 + \varepsilon'_{2s} \ d_2) \ V_o$$

La capacité du condensateur est donc égale à :

$$C = \frac{\varepsilon_o \ h}{e} \ (\varepsilon'_{1s} \ d_1 + \varepsilon'_{2s} \ d_2)$$

La permittivité ε'_s du milieu homogène qui fournirait la même valeur de C est donnée par :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_{1s} \ \frac{d_1}{d} + \varepsilon'_{2s} \ \frac{d_2}{d}$$

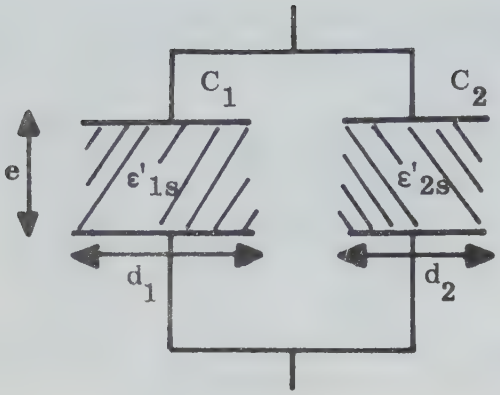
soit, en introduisant les fractions volumiques Φ et $1 - \Phi$ du constituant (1) et du constituant (2) , par :

$$\boxed{\varepsilon'_s = \Phi \ \varepsilon'_{1s} + (1 - \Phi) \ \varepsilon'_{2s}} \qquad (1)$$

Cette formule de mélange est connue sous le nom de "première formule limite" de O. WIENER.

La représentation analogique du système est donnée par l'association en parallèle de deux condensateurs de capacités respectives

$$C_1 = \varepsilon_o \varepsilon'_{1s} \frac{d_1 h}{e} \qquad \text{et} \qquad C_2 = \varepsilon_o \varepsilon'_{2s} \frac{d_2 h}{e}$$



La capacité équivalente à l'ensemble est en effet égale à :

$$C = C_1 + C_2 = \varepsilon_o \frac{h}{e} (\varepsilon'_{1s} d_1 + \varepsilon'_{2s} d_2)$$

$^{a}{}_{1.2}$) Les deux substances sont des conducteurs de conductivités stationnaires respectives χ_{1s} et χ_{2s} .

L'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrocinétique.

Le potentiel V a la même expression que précédemment, et la conservativité du flux du vecteur densité de courant $\vec{J}$ permet d'obtenir la relation existant entre l'intensité totale du courant et la différence de potentiel V_o :

$$i = \frac{h}{e} (\chi_{1s} d_1 + \chi_{2s} d_2) V_o$$

La conductance du système est donc égale à :

$$G = \frac{h}{e} (\chi_{1s} d_1 + \chi_{2s} d_2)$$

La conductivité χ_s du milieu homogène qui fournirait la même valeur de G est donnée par :

$$\chi_s = \chi_{1s} \frac{d_1}{d} + \chi_{2s} \frac{d_2}{d}$$

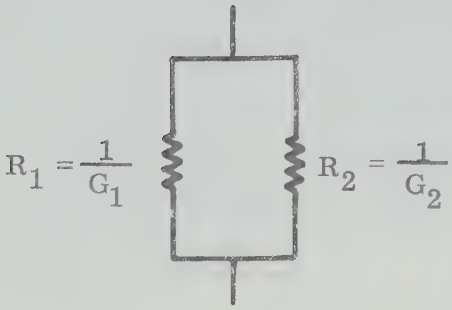
soit en introduisant les fractions volumiques, par

$$\boxed{\chi_s = \Phi \chi_{1s} + (1 - \Phi) \chi_{2s}} \qquad (1')$$

On obtient donc une formule analogue à celle obtenue précédemment pour la permittivité statique.

La représentation analogique du système est donnée par l'association en parallèle de deux résistances R_1 et R_2 de valeurs :

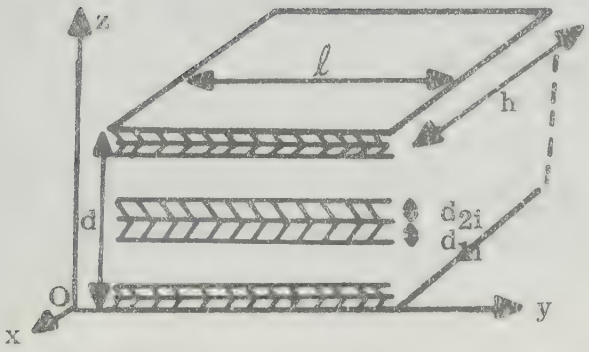
$$R_1 = \frac{1}{\chi_{1s}} \frac{e}{h\, d_1} \qquad \text{et} \qquad R_2 = \frac{1}{\chi_{2s}} \frac{e}{h\, d_2}$$



La conductance équivalente à l'ensemble est en effet égale à :

$$G = G_1 + G_2 = \frac{h}{e} (\chi_{1s}\, d_1 + \chi_{2s}\, d_2)$$

a_2) Le champ électrique appliqué est parallèle à l'axe de la stratification.



Le système est disposé entre les armatures A et B d'un condensateur plan comme l'indique la figure ci-contre.

Entre les armatures il existe une différence de potentiel constante $V_A - V_B = V_o$ positive par exemple.

$a_{2.1}$) Les deux substances sont des isolants parfaits de permittivités statiques respectives ε'_{1s} et ε'_{2s}.

L'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrostatique.

Les surfaces équipotentielles sont des plans parallèles aux armatures, les lignes de champ étant donc des perpendiculaires communes aux armatures.

A l'interface de deux lamelles on a :

$$\varepsilon'_{1s}\, E_{1\nu_1} + \varepsilon'_{2s}\, E_{2\nu_2} = 0$$

soit, en prenant pour orientation unique la direction des potentiels décroissants,

$$\varepsilon'_{1s} E_1 = \varepsilon'_{2s} E_2$$

avec E_1 et E_2 modules du champ en un point intérieur à une lamelle de substance (1) et à une lamelle de substance (2).

La différence de potentiel $V_A - V_B = V_o$ est égale à :

$$V_o = \sum_{i=1}^{n} E_1 d_{1i} + \sum_{i=1}^{n} E_2 d_{2i} = E_1 d_1 + E_2 d_2$$

soit puisque $E_2 = \frac{\varepsilon'_{1s}}{\varepsilon'_{2s}} E_1$

$$V_o = (d_1 + \frac{\varepsilon'_{1s}}{\varepsilon'_{2s}} d_2) E_1$$

Or E_1 est égal à $\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o \varepsilon'_{1s}}$ en désignant par σ_o la densité superficielle de charges sur l'armature positive ; on a donc :

$$V_o = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} (\frac{d_1}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{d_2}{\varepsilon'_{2s}}) = \frac{Q_o}{S \varepsilon_o} (\frac{d_1}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{d_2}{\varepsilon'_{2s}})$$

avec Q_o , charge totale de l'armature positive et S l'aire commune aux deux armatures ($S = \ell . h$).

La capacité du condensateur est donc égale à :

$$C = \frac{\varepsilon_o S}{\frac{d_1}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{d_2}{\varepsilon'_{2s}}}$$

La permittivité ε'_s du milieu homogène qui fournirait la même valeur de C est donnée par :

$$\frac{1}{\varepsilon'_s} = \frac{1}{\varepsilon'_{1s}} \frac{d_1}{d} + \frac{1}{\varepsilon'_{2s}} \frac{d_2}{d}$$

soit en introduisant les fractions volumiques :

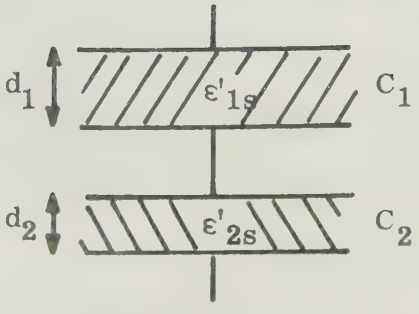
$$\boxed{\frac{1}{\varepsilon'_s} = \frac{\Phi}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{1-\Phi}{\varepsilon'_{2s}}} \qquad (2)$$

Cette formule de mélange, connue sous le nom de "deuxième formule limite" de O. WIENER, peut se mettre sous la forme suivante :

$$\boxed{\varepsilon'_s = \frac{\varepsilon'_{1s}\ \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + \Phi\ (\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}} \qquad (3)$$

La représentation analogique du système est donnée par l'association en série de deux capacités de valeurs :

$$C_1 = \varepsilon_o\ \varepsilon'_{1s}\ \frac{S}{d_1} \qquad \text{et} \qquad C_2 = \varepsilon_o\ \varepsilon'_{2s}\ \frac{S}{d_2}$$



La capacité équivalente à l'ensemble est en effet donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

soit $$C = \frac{\varepsilon_o\ S}{\frac{d_1}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{d_2}{\varepsilon'_{2s}}}$$

$a_{2.2}$) Les deux substances sont des conducteurs de conductivités stationnaires respectives χ_{1s} et χ_{2s}.

L'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrocinétique.

La relation entre l'intensité de courant i et la différence de potentiel V_o s'écrit :

$$V_o = \left(\frac{d_1}{\chi_{1s}} + \frac{d_2}{\chi_{2s}}\right) \frac{i}{S}$$

La conductance du système est donc égale à

$$G = \frac{S}{\frac{d_1}{\chi_{1s}} + \frac{d_2}{\chi_{2s}}}$$

La valeur de la conductivité χ_s du milieu homogène qui fournirait la même valeur de G est donnée par :

$$\frac{1}{\chi_s} = \frac{1}{\chi_{1s}} \frac{d_1}{d} + \frac{1}{\chi_{2s}} \frac{d_2}{d}$$

soit, en introduisant les fractions volumiques :

$$\boxed{\frac{1}{\chi_s} = \frac{\Phi}{\chi_{1s}} + \frac{1-\Phi}{\chi_{2s}}} \qquad (2')$$

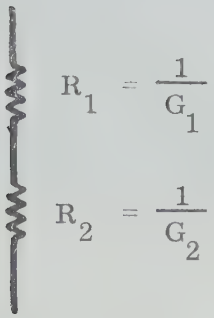
On obtient donc une formule analogue à celle obtenue précédemment pour la permittivité statique, et que l'on peut mettre sous la forme suivante :

$$\boxed{\chi_s = \frac{\chi_{1s}\ \chi_{2s}}{\chi_{1s} + \Phi\ (\chi_{2s} - \chi_{1s})}} \qquad (3')$$

La représentation analogique du système est donnée par l'association en série de deux résistances de valeurs :

$$R_1 = \frac{1}{\chi_{1s}} \frac{d_1}{S} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{1}{\chi_{2s}} \frac{d_2}{S}$$

La conductance équivalente à l'ensemble est en effet donnée par :



$$R_1 = \frac{1}{G_1}$$

$$R_2 = \frac{1}{G_2}$$

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2}$$

soit : $$G = \frac{S}{\frac{d_1}{\chi_{1s}} + \frac{d_2}{\chi_{2s}}}$$

$a_{2.3}$) Les deux substances sont des isolants imparfaits de permittivités statiques ε'_{1s} et ε'_{2s} et de conductivités stationnaires χ_{1s} et χ_{2s}.

Le système étant placé entre les armatures du condensateur, on établit à l'instant $t = 0$ la différence de potentiel V_o.

Un régime transitoire s'établit qui relie l'état initial correspondant à la condition de conservation du flux du déplacement électrique $\vec{D}$:

$$D_{1\nu_1} + D_{2\nu_2} = 0$$

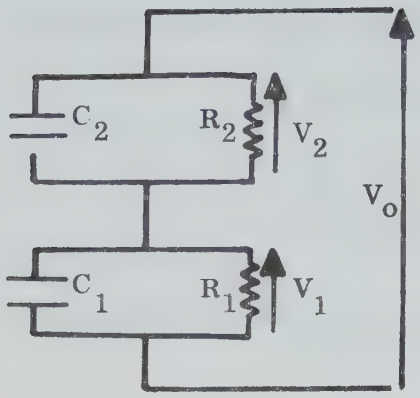
soit encore : $$\varepsilon'_{1s} E_{1\nu_1} + \varepsilon'_{2s} E_{2\nu_2} = 0$$

à l'état final correspondant à la condition de conservation du flux du vecteur densité de courant $\vec{J}$:

$$J_{1\nu_1} + J_{2\nu_2} = 0$$

soit encore : $$\chi_{1s} E_{1\nu_1} + \chi_{2s} E_{2\nu_2} = 0$$

L'étude de ce régime transitoire peut être faite à partir du circuit électrique équivalent au système : association en série de deux ensembles capacité-résistance en



parallèle comme l'indique la figure ci-contre.

A un instant quelconque V_1 et V_2 obéissent au système d'équations :

$$\begin{cases} V_1 + V_2 = V_o & (\alpha) \\ C_1 \dfrac{dV_1}{dt} + \dfrac{V_1}{R_1} = C_2 \dfrac{dV_2}{dt} + \dfrac{V_2}{R_2} & (\beta) \end{cases}$$

De (α) on tire $\dfrac{dV_1}{dt} = -\dfrac{dV_2}{dt}$ et $V_2 = V_o - V_1$;

en reportant dans (β) on obtient :

$$(C_1 + C_2)\frac{dV_1}{dt} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) V_1 = \frac{V_o}{R_2}$$

équation différentielle dont la solution est égale à :

$$V_1 = V_o \frac{R_1}{R_1 + R_2}\left[1 - \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau}\right) e^{-t/\tau}\right]$$

avec $\tau_2 = C_2 R_2$ et $\tau = \dfrac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2}$

De la même manière on obtient :

$$V_2 = V_o \frac{R_2}{R_1 + R_2}\left[1 - \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau}\right) e^{-t/\tau}\right]$$

avec $\tau_1 = C_1 R_1$

V_1 et V_2 varient exponentiellement au cours du temps, de

leurs valeurs initiales (statiques) :

$$V_{1i} = V_o \frac{C_2}{C_1 + C_2} \qquad V_{2i} = V_o \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

à leurs valeurs finales (stationnaires) :

$$V_{1f} = V_o \frac{R_1}{R_1 + R_2} \qquad V_{2f} = V_o \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

Lorsque l'état stationnaire est atteint tout se passe comme si le système possèdait une résistance donnée par :

$$R = R_1 + R_2 = \frac{S}{\frac{d_1}{\chi_{1s}} + \frac{d_2}{\chi_{2s}}}$$

donc une conductivité χ_s donnée par :

$$\boxed{\frac{1}{\chi_s} = \frac{\Phi}{\chi_{1s}} + \frac{1 - \Phi}{\chi_{2s}}} \qquad (2')$$

et une capacité globale donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{\varepsilon_o S}{\frac{d_1}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{d_2}{\varepsilon'_{2s}}}$$

donc une permittivité statique donnée par :

$$\boxed{\frac{1}{\varepsilon'_s} = \frac{\Phi}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{1 - \Phi}{\varepsilon'_{2s}}} \qquad (2)$$

La constante de temps τ qui régit la variation des potentiels est définie comme la constante de temps du milieu stratifié ; son expression en fonction de ε'_{1s} , ε'_{2s} , χ_{1s} , χ_{2s} et Φ est :

$$\tau = \varepsilon_o \frac{\varepsilon'_{1s} + \Phi (\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{\chi_{1s} + \Phi (\chi_{2s} - \chi_{1s})} \qquad (4)$$

Il convient de remarquer que la constante de temps τ du système n'est pas égale à $\tau' = \varepsilon_o \varepsilon'_s / \chi_s$ que l'on peut appeler constante de temps apparente.

Si l'on reprend l'étude du circuit analogique la constante τ qui régit la loi de variation des potentiels est donnée par :

$$\tau = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2}$$

ou encore par :

$$\tau = \frac{R_1 \tau_2 + R_2 \tau_1}{R_1 + R_2}$$

La constante de temps apparente du circuit est donnée par :

$$\tau' = RC = \frac{(R_1 + R_2) C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

soit encore par :

$$\tau' = \frac{C_1 \tau_2 + C_2 \tau_1}{C_1 + C_2}$$

τ et τ' sont donc reliés par :

$$\tau\tau' \qquad \tau_1 \tau_2$$

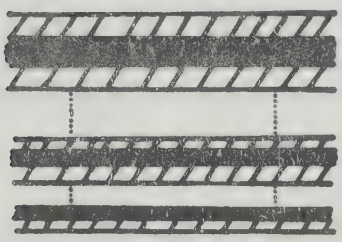
La constante de temps τ peut donc s'exprimer par la relation :

$$\tau = \tau_1 \tau_2 \frac{\chi_s}{\varepsilon_o \varepsilon'_s} \qquad (5)$$

ε'_s désignant la permittivité statique du système donnée par la formule (2) et χ_s sa conductivité stationnaire donnée par la formule (2').

La relation (5) déduite de l'étude du circuit analogique n'est pas spécifique du modèle stratifié, et peut s'appliquer à tout système représentable par une association en série de deux systèmes capacité-résistance en parallèle.

$a_{2.4.}$) L'une des substances (1) par exemple, est conductrice, l'autre étant un isolant parfait.



La stratification est constituée de lamelles conductrices séparées par des lamelles parfaitement isolantes.

Comme il ne peut y avoir conduction, l'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrostatique.

Les équipotentielles sont des plans parallèles aux armatures, les lignes de champ étant donc les perpendiculaires communes aux armatures. Sous l'action du champ appliqué des densités de charges σ_+ et σ_- apparaissent sur chacune des deux faces des lames conductrices.

A l'interface d'une lame isolante et d'une lame conductrice on a :

$$\varepsilon_o \varepsilon'_{2s} E_{2\nu_2} = -\sigma$$

soit , en prenant comme orientation unique la direction des potentiels décroissants :

$$\varepsilon_o \varepsilon'_{2s} E_2 = -(\sigma_-) = \sigma_+$$

avec E_2 module du champ à l'intérieur d'une lame isolante.

Or $E_2 = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o \varepsilon'_{2s}}$ en désignant par σ_o la densité superficielle de charges sur l'armature positive.

On a donc $\sigma_o = \sigma_+ = -(\sigma_-)$; la double couche d'électricité sur chacune des lamelles créé donc en son intérieur, un champ opposé au champ appliqué de telle sorte que le champ résultant y soit nul.
La différence de potentiel V_o est donc donnée par :

$$V_o = E_2 d_2 = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o \varepsilon'_{2s}} d_2$$

soit, en introduisant la charge Q_o de l'armature positive :

$$V_o = \frac{Q_o}{S \varepsilon_o \varepsilon'_{2s}} d_2$$

La capacité du condensateur est donc donnée par :

$$C = \varepsilon_o \varepsilon'_{2s} \frac{d_2}{S}$$

Tout se passe donc comme si l'on avait un condensateur d'épaisseur d_2 empli uniquement de substance (2).

La permittivité ε'_ℓ du milieu homogène qui fournirait la même valeur de C est donnée par :

$$\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_{2s} \frac{d_2}{d}$$

soit, en introduisant la fraction volumique $1 - \Phi$:

$$\boxed{\varepsilon'_\ell = \frac{\varepsilon'_{2s}}{1 - \Phi}} \qquad (6)$$

N.B. (Pour des raisons de commodité d'écriture dont la justification apparaîtra en II , on désignera toujours par l'indice ℓ les permittivités et conductivités de mélanges mixtes isolant-conducteur).

b) Le "modèle de la dispersion sphérique".

Le mélange est obtenu en dispersant sous forme de particules sphériques une substance (1) au sein d'une substance (2) constituant la phase continue de la dispersion.

Après avoir étudié le cas où la teneur en phase dispersée est faible ($\Phi << 1$) , nous envisagerons le cas des fortes fractions volumiques de phase dispersée.

b_1) La fraction volumique de la phase dispersée est faible.
(Loi de Lord RAYLEIGH - WIENER)

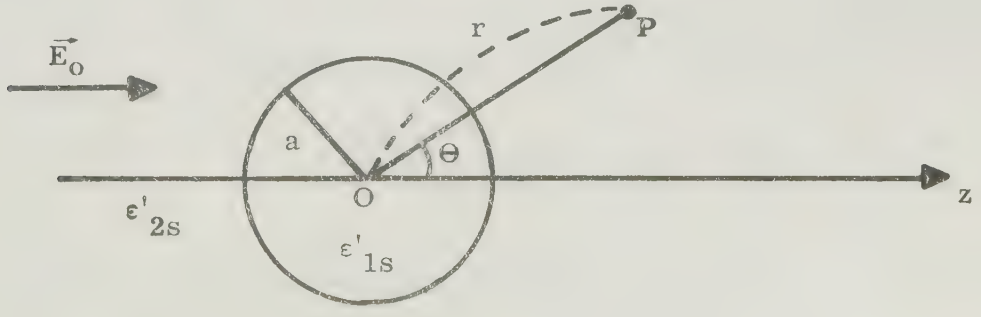
On cherche à déterminer le potentiel électrique en tout point du mélange.

La teneur en phase dispersée étant faible, les distances entre particules dispersées sont suffisamment grandes pour que les intéractions puissent être considérées comme négligeables.

On peut donc résoudre le problème à partir de l'étude de la sphère plongée dans un milieu homogène et soumise à l'action d'un champ électrique appliqué $\vec{E}_o$.

$b_{1.1}$) Les deux substances sont des isolants parfaits de permittivités ε'_{1s} et ε'_{2s} .

On considère une sphère de permittivité ε'_{1s} plongée dans un milieu homogène de permittivité ε'_{2s} , et soumise à l'action d'un champ électrostatique $\vec{E}_o$ uniforme à grande distance.



Le potentiel dont dérive le champ $\vec{E}_o$ est :

$V_o = -E_o z = -E_o r \cos\Theta$ en posant que $(V_o)_{(z = 0)} = 0$. (L'origine des potentiels

est donc choisie dans le plan $z = 0$).

On recherche les potentiels V_1 et V_2 dont dérive le champ respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère.

Les conditions imposées à V_1 et V_2 sont les suivantes :

- V_1 et V_2 doivent obéir à l'équation de LAPLACE $\Delta V = 0$ et ne pas présenter de singularités dans leur domaine de définition.
- Le potentiel est continu au passage de la surface de séparation entre la sphère et le milieu homogène (pas de différence de potentiel de contact) :

$$\left(V_1\right)_{(r = a)} = \left(V_2\right)_{(r = a)}$$

- La composante normale du déplacement électrique est continue à la surface de la sphère. (Pas de charges réelles sur la surface de la sphère).

$$D_{1\nu_1} + D_{2\nu_2} = 0$$

d'où l'on tire : $\varepsilon'_{1s} E_{1\nu_1} + \varepsilon'_{2s} E_{2\nu_2} = 0$

soit : $$\varepsilon'_{1s} \left(\frac{\partial V_1}{\partial r}\right)_{(r=a)} = \varepsilon'_{2s} \left(\frac{\partial V_2}{\partial r}\right)_{(r=a)}$$

- Pour $r \gg a$, $V_2 \to V_o = -E_o\, r \cos \Theta$

Nous allons montrer que les deux potentiels :

$$V_1 = (1 - A)\, V_o$$

$$V_2 = \left(1 - A\, \frac{a^3}{r^3}\right) V_o$$

A étant une constante à déterminer, sont solutions du problème.

- V_1 et V_2 obéissent à l'équation de LAPLACE.

- V_1 et V_2 ne présentent aucune singularité dans leurs domaines de définition respectifs. $(V_1)_{(r = a)} = (V_2)_{(r = a)}$: il y a continuité du potentiel à la surface de la sphère.

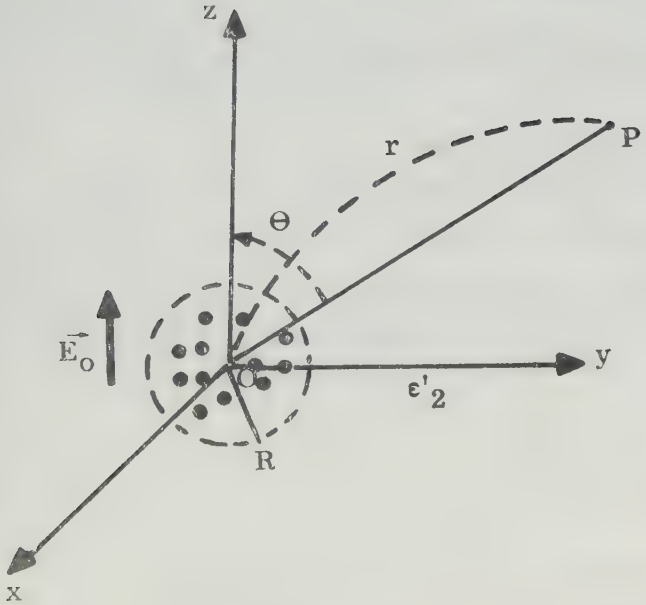
- $V_2 \to V_o$ si $r \gg a$.

- On peut satisfaire à la condition $\varepsilon'_{1s} \left(\frac{\partial V_1}{\partial r}\right)_{(r = a)} = \varepsilon'_{2s} \left(\frac{\partial V_2}{\partial r}\right)_{(r = a)}$ si

$\varepsilon'_{1s} (1 - A) = \varepsilon'_{2s} (1 + 2A)$ donc pour $A = \dfrac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}}$

Le potentiel à l'extérieur de la sphère est donc donné par :

$$V_2 = \left(1 - \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \frac{a^3}{r^3}\right) V_o$$



On suppose maintenant que l'on dispose au voisinage du point 0 , N sphères de permittivité ε'_{1s} contenues à l'intérieur d'une surface sphérique de rayon R et centrée en 0 .

Le potentiel en un point P extérieur à la sphère de rayon R sera donné par :

$$V_2 = \left(1 - N \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \cdot \frac{a^3}{r^3}\right) V_o$$

si r est suffisamment grand devant R et si l'on peut négliger les intéractions entre sphères, ce qui est possible si N n'est pas trop grand.

Si maintenant on assimile la sphère contenant les N petites sphères à une sphère diélectrique de permittivité ε'_s , le potentiel au point P

est donné par :

$$V_2 = \left(1 - \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_s + 2\varepsilon'_{2s}} \cdot \frac{R^3}{r^3}\right) V_o$$

On a donc :

$$\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_s + 2\varepsilon'_{2s}} \frac{R^3}{r^3} = \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} N \frac{a^3}{r^3}$$

soit :

$$\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_s + 2\varepsilon'_{2s}} = \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \frac{N \frac{4\pi a^3}{3}}{\frac{4\pi R^3}{3}} = \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \frac{v_1}{v}$$

avec v_1 volume total des sphères de permittivité ε'_{1s} et v volume de la sphère de rayon R .

On a finalement, en posant $\frac{v_1}{v} = \Phi$, fraction volumique du constituant 1 dans le volume délimité par la sphère de rayon R :

$$\boxed{\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_s + 2\varepsilon'_{2s}} = \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \Phi} \qquad (7)$$

soit encore :

$$\boxed{\varepsilon'_s = \varepsilon'_{2s} \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} - 2\Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}} \qquad (8)$$

Cette formule, due à O. WIENER, a été également obtenue par Lord RAYLEIGH dans le cas d'un arrangement quadratique de sphères au sein d'un milieu continu.

$b_{1.2}$) Les deux substances sont des conducteurs de conductivités stationnaires respectives χ_{1s} et χ_{2s}.

La démonstration précédente se transpose sans difficulté au cas du champ stationnaire, et la conductivité de la dispersion est donnée par :

$$\frac{\chi_s - \chi_{2s}}{\chi_s + 2\chi_{2s}} = \frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} + 2\chi_{2s}} \Phi \qquad (7')$$

formule analogue à celle obtenue pour la permittivité et qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$\chi_s = \chi_{2s} \frac{2\chi_{2s} + \chi_{1s} - 2\Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})}{2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})} \qquad (8')$$

$b_{1.3}$) Les deux substances sont des isolants imparfaits de permittivités statiques ε'_{1s} et ε'_{2s} et de conductivités χ_{1s} et χ_{2s}.

Lorsqu'on applique le champ $\vec{E}_o$, le système va être le siège de phénomènes transitoires, comme dans le cas du milieu stratifié.

L'étude du circuit analogique permet d'expliciter la constante de temps τ qui régit les variations des potentiels ; on a :

$$\tau = \varepsilon_o \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})} \qquad (9)$$

A l'état stationnaire le système possède une conductivité χ_s et une permittivité ε'_s données respectivement par les formules (8') et (8).

$b_{1.4}$) L'une des substances est un isolant parfait, l'autre étant un conducteur.

Deux cas sont à distinguer, suivant que le conducteur (ou l'isolant) constitue la phase dispersée ou la phase continue.

$b_{1.4.1}$) La phase dispersée est conductrice, la phase continue étant isolante.

Il ne peut y avoir de conduction, et l'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrostatique.

La démonstration est identique à celle effectuée en $b_{1.1.}$, mais le coefficient A est égal à 1 , le champ dépolarisant $-A\vec{E}_o$ à l'intérieur d'une sphère devant être égal et opposé au champ appliqué $\vec{E}_o$ pour que le champ résultant y soit nul.

Le reste de la démonstration étant inchangé on obtient :

$$\frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_\ell - 2\,\varepsilon'_{2s}} = \Phi \qquad (10)$$

soit encore :

$$\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_{2s}\,\frac{1 + 2\Phi}{1 - \Phi} \qquad (11)$$

$b_{1.4.2}$) La phase dispersée est isolante, la phase continue étant conductrice.

Il y a dans ce cas conduction d'ensemble et l'état du système est décrit par les lois de l'électrocinétique.

Rien de fondamental n'est changé dans les démonstrations et l'on obtient l'expression de la conductivité du système en faisant simplement $\chi_{1s} = 0$ dans la formule (7') :

$$\frac{\chi_\ell - \chi_{2s}}{\chi_\ell + 2\chi_{2s}} = -\frac{\Phi}{2} \qquad (12)$$

soit encore :

$$\chi_\ell = \chi_{2s}\,\frac{2(1-\Phi)}{2+\Phi} \qquad (13)$$

b_2) La fraction volumique de la phase dispersée est grande .

(Loi de D.A.G. BRUGGEMAN)

A mesure que la fraction volumique de la phase dispersée augmente, la permittivité ou la conductivité du milieu qui entoure une sphère quelconque ne peut plus être prise égale à celle de la phase continue ; il faut en effet tenir compte de l'accroissement de permittivité (ou de conductivité) résultant de l'augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée.

Pour obtenir l'expression de la permittivité (ou de la conductivité) on peut procéder par intégration à partir de la formule de Lord RAYLEIGH.

On considère que celle-ci est applicable lorsque dans une dispersion déjà constituée de permittivité ε'_s (ou conductivité χ_s), on disperse un petit volume dv_1 de la phase dispersée ; on suppose ainsi que l'on réalise une dispersion à faible teneur en phase dispersée au sein d'un milieu continu constitué par la dispersion initiale de permittivité ε'_s (ou conductivité χ_s).

$b_{2.1}$) Les deux substances sont des isolants parfaits de permittivités ε'_{1s} et ε'_{2s}

Partant de la formule de Lord RAYLEIGH donnant la permittivité statique d'une dispersion de particules sphériques au sein d'un milieu continu, on suppose que cette relation reste valable dans le cas, où, à la dispersion déjà constituée, de permittivité ε'_s , la fraction volumique de la phase dispersée étant :

$$\psi = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$

on ajoute un petit volume dv_1 du constituant de la phase dispersée.

Après addition du volume dv_1 de la phase dispersée, la permittivité de la dispersion est $\varepsilon'_s + d\varepsilon'_s$, donnée par la formule de Lord RAYLEIGH dans laquelle $\varepsilon'_{2s} = \varepsilon'_s$.

On a donc :

$$\frac{(\varepsilon'_s + d\varepsilon'_s) - \varepsilon'_s}{3\,\varepsilon'_s} = \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}{\varepsilon'_{1s} + 2\,\varepsilon'_s}\, d\varphi$$

avec :

$$d\varphi = \frac{dv_1}{(v_1 + dv_1) + v_2} \simeq \frac{dv_1}{v_1 + v_2}$$

car dv_1 est négligeable devant v_1 et v_2.

Si l'on différencie ψ par rapport à v_1, on a :

$$d\psi = \frac{dv_1\,(v_1 + v_2) - v_1\,dv_1}{(v_1 + v_2)^2} = \frac{v_2}{v_1 + v_2}\,\frac{dv_1}{v_1 + v_2} = (1 - \psi)\,d\varphi$$

soit :

$$d\varphi = \frac{d\psi}{1 - \psi}$$

L'équation différentielle reliant ε'_s à ψ s'écrit alors :

$$\frac{\varepsilon'_{1s} + 2\,\varepsilon'_s}{3\,\varepsilon'_s\,(\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s)}\, d\varepsilon'_s = \frac{d\psi}{1 - \psi}$$

Lorsque par addition de phase dispersée, la fraction volumique ψ atteindra la valeur Φ, la permittivité de l'émulsion sera donnée par :

$$\int_{\varepsilon'_{2s}}^{\varepsilon'_s} \frac{2y + \varepsilon'_{1s}}{3y\,(y - \varepsilon'_{1s})}\, dy = \int_0^{\Phi} - \frac{d\psi}{1 - \psi}$$

La fraction rationnelle située sous le signe de l'intégrale du premier membre se décompose en éléments simples, sous la forme :

$$\frac{2y + \varepsilon'_{1s}}{3y(y - \varepsilon'_{1s})} = -\frac{1}{3y} + \frac{1}{y - \varepsilon'_{1s}}$$

ce qui permet une intégration aisée conduisant à :

$$\frac{1}{3} \text{Log} \frac{\varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{s}} + \text{Log} \frac{\varepsilon'_{s} - \varepsilon'_{1s}}{\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s}} = \text{Log} (1 - \Phi)$$

soit, en regroupant les logarithmes et en remontant aux variables,

$$\frac{\varepsilon'_{s} - \varepsilon'_{1s}}{\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s}} \left(\frac{\varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{s}} \right)^{1/3} = (1 - \Phi)$$

ou encore :

$$\boxed{\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{s}} \right)^{3} \frac{\varepsilon'_{s}}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^{3}}} \qquad (14)$$

formule qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\boxed{\frac{\varepsilon'_{s}}{(\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{s})^{3}} = \frac{\varepsilon'_{2s}}{(\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s})^{3}} \frac{1}{(1 - \Phi)^{3}}} \qquad (15)$$

Cette formule a été proposée par D. A. G. BRUGGEMAN.

$b_{2.2.}$) Les deux substances sont des conducteurs de conductivités stationnaires χ_{1s} et χ_{2s}.

La démonstration précédente se transpose au cas des conductivités stationnaires sans aucune difficulté.

La conductivité stationnaire d'une dispersion est donc donnée par :

$$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi_{s}}\right)^3 \frac{\chi_{s}}{\chi_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (14')$$

soit encore par :

$$\frac{\chi_{s}}{(\chi_{1s} - \chi_{s})^3} = \frac{\chi_{2s}}{(\chi_{1s} - \chi_{2s})^3} \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (15')$$

formules analogues à celles relatives à la permittivité statique.

$b_{2.3.}$) Les deux substances sont des isolants imparfaits de permittivités ε'_{1s} et ε'_{2s} et de conductivités χ_{1s} et χ_{2s}.

Comme dans les cas analogues déjà envisagés, le système sera le siège de phénomènes transitoires.

Lorsque l'état stationnaire est atteint on peut définir pour le mélange une permittivité statique et une conductivité stationnaire données respectivement par les formules (14) et (14').

L'expression de la constante de temps τ du système est difficile à obtenir à partir de (5) car ε'_{s} et χ_{s} ne sont pas donnés par des formules explicites.

$b_{2.4.}$) L'une des substances est un isolant parfait, l'autre étant un conducteur.

Deux cas sont à considérer suivant que le conducteur (ou l'isolant) constitue la phase dispersée ou la phase continue.

$b_{2.4.1.}$) La phase dispersée est conductrice, la phase continue étant isolante.

Il ne peut y avoir de conduction, et l'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrostatique.

Pour obtenir l'expression de la permittivité du mélange, on opère comme en $b_{2.1}$ à partir de la formule (10) .

L'équation différentielle reliant ε'_ℓ à ψ est :

$$\frac{d\,\varepsilon'_\ell}{3\,\varepsilon'_\ell} = \frac{d\,\psi}{1-\psi}$$

En intégrant pour ψ variant de 0 à Φ , on obtient :

$$\boxed{\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_{2s}\,\frac{1}{(1-\Phi)^3}} \qquad (16)$$

$b_{2.4.2.}$) La phase dispersée est isolante, la phase continue étant conductrice.

Comme il y a conduction d'ensemble, l'état électrique du système est décrit par les lois de l'électrocinétique.

On peut, pour obtenir la valeur de la conductivité χ_ℓ du mélange opérer comme précédemment à partir de la formule (12) ; l'équation différentielle reliant χ_ℓ à ψ est :

$$\frac{2}{3}\,\frac{d\,\chi_\ell}{\chi_\ell} = -\frac{d\,\psi}{1-\psi}$$

En intégrant pour ψ variant de 0 à Φ , on obtient :

$$\chi_\ell = \chi_{2s} (1 - \Phi)^{3/2} \qquad (17)$$

formule qui peut s'obtenir à partir de la relation (14') en y faisant $\chi_{1s} = 0$.

3 . Formule générale de J. A. REYNOLDS et J. M. HOUGH .

Ces auteurs ont proposé de représenter la permittivité d'un mélange binaire par la formule générale :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_{2s} + (\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s})\ \Phi\ f_1$$

qui peut encore s'exprimer sous la forme symétrique suivante :

$$(\varepsilon'_s - \varepsilon'_{1s})\ \Phi\ f_1 + (\varepsilon'_s - \varepsilon'_{2s})\ (1 - \Phi)\ f_2 = 0$$

La démonstration de ces formules applicables également à la conductivité, est fondée sur le calcul des champs électriques moyens $\overrightarrow{E_{1m}}$, $\overrightarrow{E_{2m}}$, $\overrightarrow{E_m}$ et des déplacements électriques moyens $\overrightarrow{D_{1m}}$, $\overrightarrow{D_{2m}}$, $\overrightarrow{D_m}$ évalués respectivement sur les volumes v_1 , v_2 et v du constituant (1) , du constituant (2) et du mélange.

Les permittivités sont définies comme les coefficients de proportionnalité entre déplacements moyens et champs moyens.

Les quantités f_1 et f_2 , appelées rapports de champ sont les coefficients de proportionnalité entre $\overrightarrow{E_{1m}}$ et $\overrightarrow{E_m}$ d'une part, $\overrightarrow{E_{2m}}$ et $\overrightarrow{E_m}$ d'autre part ; f_1 et f_2 sont reliés entre eux par :

$$\Phi\ f_1 + (1 - \Phi)\ f_2 = 1$$

Bien que cette tentative soit intéressante, (la formule générale proposée permet en effet de retrouver un grand nombre de lois de mélange), un certain nombre de réserves peuvent être formulées.

En particulier, la définition des rapports de champs f_1 et f_2 suppose que les champs moyens sont parallèles, ce qui n'est pas évident à priori.

Mais surtout, la grande critique que l'on peut faire est que la formule :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_{2s} + (\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s})\,\Phi\, f_1$$

perd tout caractère de généralité au niveau des applications. Le calcul de ε'_s n'est en effet possible que si l'on connait la valeur des rapports de champs f_1 et f_2 , ce qui implique l'étude du modèle physique correspondant au mélange envisagé (milieu stratifié, dispersion, etc ...) : f_1 et f_2 sont fonction de la permittivité et de la forme des particules des substances composantes, et dépendent implicitement de la fraction volumique Φ .

Ainsi, la formule générale proposée par J.A. REYNOLDS et J.M. HOUGH n'apporte aucun élément réellement nouveau au problème des lois de mélange ; elle permet simplement de synthétiser un grand nombre de lois relatives à des modèles particuliers.

II - CAS DES CHAMPS ELECTROMAGNETIQUES ALTERNATIFS SINUSOIDAUX.

1 . Introduction.

Nous venons de procéder à une analyse du modèle stratifié et du modèle de la dispersion sphérique dans le cas où l'on a affaire à des champs électriques statiques ou stationnaires. Du fait de l'indépendance des phénomènes de polarisation et de conduction, les lois de mélange rendent compte soit de la permittivité statique, soit de la conductivité stationnaire du système considéré.

Dans le cas de mélanges soumis à l'action d'un champ électromagnétique alternatif sinusoïdal, on ne peut séparer phénomènes de polarisation et de conduction ; on est donc obligé de traiter le problème globalement, en termes de permittivité complexe (ou de conductivité complexe).

Généralement, les auteurs transposent simplement les formules en y remplaçant la permittivité statique par la permittivité complexe, sans justifier théoriquement cette façon de procéder.

Nous nous sommes donc attachés à montrer dans ce qui suit que la généralisation des formules démontrées précédemment peut s'effectuer sans difficulté , à partir des lois générales de l'électromagnétisme.

2 . Généralités.

a) Equations générales des champs électromagnétiques en régime alternatif sinusoïdal.

En régime alternatif sinusoïdal, les équations générales des champs électromagnétiques :

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \vec{J}$$

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E}$$

peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$(\vec{J} + j\omega \vec{D}) = \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H}$$

$$j\omega \vec{B} = -\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E}$$

L'induction $\vec{B}$ dérivant d'un potentiel vecteur $\vec{A}$, on a encore, puisque $\vec{B} = \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{A}$:

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \vec{J} + j\omega \vec{D}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\,(\vec{E} + j\omega \vec{A}) = 0$$

b) Equations de liaison.

Si le milieu considéré est dispersif, l'équation de liaison entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$ est de la forme :

$$\vec{D} = \varepsilon_0\ \varepsilon(\omega)\ \vec{E}$$

$\varepsilon(\omega)$, fonction à valeurs complexes de la pulsation ω du champ appliqué, est définie comme la permittivité relative complexe du milieu ; elle rend compte du déphasage de $\vec{D}$ par rapport à $\vec{E}$.

De la même manière, l'équation de liaison entre $\vec{J}$ et $\vec{E}$ est de la forme :

$$\vec{J} = \chi(\omega)\ \vec{E}$$

$\chi(\omega)$, fonction à valeurs complexes de la pulsation ω du champ appliqué, est définie comme la conductivité complexe du milieu ; elle rend compte du déphasage de $\vec{J}$ par rapport à $\vec{E}$.

Si l'on tient compte de ces équations de liaison, la première équation de MAXWELL s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \left[\chi(\omega) + j\omega\varepsilon_o\ \varepsilon(\omega)\right] \vec{E}$$

En définissant pour le milieu une conductivité complexe effective par :

$$\chi^*(\omega) = \chi(\omega) + j\omega\varepsilon_o\ \varepsilon(\omega)$$

on a :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \chi^* \vec{E}$$

relation qui généralise pour des champs variables le théorème d'AMPERE relatif aux champs stationnaires.

On peut également définir une permittivité relative complexe effective par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\omega) + \frac{\chi(\omega)}{j\ \omega\ \varepsilon_o}$$

la relation entre $\varepsilon^*(\omega)$ et $\chi^*(\omega)$ étant :

$$\chi^*(\omega) = j\ \omega\ \varepsilon_o\ \varepsilon^*(\omega)$$

En régime alternatif sinusoïdal, les équations du champ électromagnétique peuvent donc s'écrire sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \chi^* \vec{E}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ (\vec{E} + j\omega\vec{A}) = 0$$

ou

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = j\omega\varepsilon_o\ \varepsilon^*\ \vec{E}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ (\vec{E} + j\omega\vec{A}) = 0$$

c) Equations aux interfaces.

A la surface de séparation de deux milieux, il y a continuité de la composante tangentielle du champ électrique et discontinuité de sa composante normale.

Si σ désigne la densité superficielle de charges électriques sur la surface de séparation, on a :

$$D_{1\nu_1} + D_{2\nu_2} = -\sigma$$

et :

$$J_{1\nu_1} + J_{2\nu_2} = \frac{d\sigma}{dt}$$

S'il n'y a pas de charges électriques statiques piégées au niveau des interfaces, σ est de la forme :

$$\sigma = \sigma_o\ e^{j\omega t}$$

le champ appliqué étant sinusoïdal.

On a donc :

$$D_{1\nu_1} + D_{2\nu_2} = -\sigma$$

$$J_{1\nu_1} + J_{2\nu_2} = j\omega\sigma$$

soit, en combinant ces deux relations :

$$\left(D_{1\nu_1} + \frac{J_{1\nu_1}}{j\omega}\right) + \left(D_{2\nu_2} + \frac{J_{2\nu_2}}{j\omega}\right) = 0$$

ou encore :

$$\left(j\omega D_{1\nu_1} + J_{1\nu_1}\right) + \left(j\omega D_{2\nu_2} + J_{2\nu_2}\right) = 0$$

On voit donc qu'en régime alternatif sinusoïdal, les deux équations de discontinuité relatives à la composante normale du vecteur $\vec{D}$ et à celle du vecteur $\vec{J}$ sont remplacées par une équation de continuité unique relative à la composante normale du vecteur $\vec{D} + \vec{J}/j\omega$ ou, ce qui revient au même, du vecteur $j\omega\vec{D} + \vec{J}$.

En introduisant la permittivité complexe effective $\varepsilon^*(\omega)$ définie précédemment, on a l'équation de discontinuité des composantes normales de $\vec{E}$:

$$\varepsilon^*_1(\omega)\, E_{1\nu_1} + \varepsilon^*_2(\omega)\, E_{2\nu_2} = 0$$

Si l'on introduit la conductivité complexe effective $\chi^*(\omega)$, on a :

$$\chi^*_1(\omega)\, E_{1\nu_1} + \chi^*_2(\omega)\, E_{2\nu_2} = 0$$

Ces deux relations sont rigoureusement équivalentes ; pour passer de la première à la seconde, il suffit de la multiplier par $j\omega\varepsilon_o$.

d) Etablissement des lois de mélange.

Pour établir les lois de mélange valables en régime alternatif sinusoïdal, il faut, comme pour les champs indépendants du temps, résoudre les équations du champ électromagnétique qui peuvent s'écrire :

soit :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \chi^* \vec{E}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ (\vec{E} + j\omega\vec{A}) = 0$$

avec : $\chi^*_1 \ E_{1\nu_1} + \chi^*_2 \ E_{2\nu_2} = 0$

soit :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = j\omega\varepsilon_o \ \varepsilon^* \vec{E}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ (\vec{E} + j\omega\vec{A}) = 0$$

avec : $\varepsilon^*_1 \ E_{1\nu_1} + \varepsilon^*_2 \ E_{2\nu_2} = 0$

Deux cas sont à considérer :

- le cas des champs de haute fréquence ;
- le cas des champs de basse fréquence.

d_1) Cas des champs de basse fréquence .

Pour des champs de fréquence suffisamment basse, on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires, et considérer qu'il n'y a pas de propagation. Cette approximation est légitime car pour des fréquences inférieures à 100 MHz par exemple, les longueurs d'onde associées sont supérieures à 3 m , donc grandes devant les dimensions d'un échantillon ordinaire du milieu considéré.

D'autre part, si l'on ne considère pas le cas de milieux de grande perméabilité magnétique, on peut négliger le champ électromoteur d'induction : $\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = j\omega\vec{A}$.

Les équations du champ électromagnétique deviennent alors :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \chi^* \vec{E}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E} = 0$$

$$\chi^*_1 \quad E_{1\nu_1} + \chi^*_2 \quad E_{2\nu_2} = 0$$

Au point de vue formel, ce système d'équations est identique au système d'équations du champ stationnaire :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \chi_s \vec{E}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E} = 0$$

$$\chi_{1s} \quad E_{1\nu_1} + \chi_{2s} \quad E_{2\nu_2} = 0$$

La conductivité stationnaire χ_s est remplacée par la conductivité complexe effective $\chi^*(\omega)$, les champs étant des fonctions sinusoïdales du temps au lieu d'être des champs constants.

Le champ électrique, dans cette approximation, dérivant d'un potentiel, on peut procéder aux mêmes calculs que ceux effectués pour les champs indépendants du temps, l'équation

$$\chi_{1s} \quad E_{1\nu_1} + \chi_{2s} \quad E_{2\nu_2} = 0$$

étant remplacée par :

$$\chi^*_1 \quad E_{1\nu_1} + \chi^*_2 \quad E_{2\nu_2} = 0$$

Cela revient donc à remplacer les conductivités stationnaires par les conductivités complexes effectives, et donc, en ce qui concerne les permittivités, les permittivités statiques par les permittivités complexes effectives, dans les formules démontrées précédemment.

d_2) Cas des champs de haute fréquence .

Ce cas est nettement plus compliqué que le précédent. Il faut en effet résoudre l'équation de propagation des ondes électromagnétiques pour pouvoir évaluer la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du milieu.

Cela a été fait par L. LEWIN dans le cas d'un arrangement quadratique de sphères au sein d'un milieu continu, le rayon des sphères étant petit devant la longueur d'onde du champ appliqué ; la permittivité ε^* et la perméabilité μ^* du milieu sont données par la formule de Lord RAYLEIGH :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^* + 2\,\varepsilon^*_2} = \frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 + 2\,\varepsilon^*_2}\ \Phi$$

$$\frac{\mu^* - \mu^*_2}{\mu^* + 2\,\mu^*_2} = \frac{\mu^*_1 - \mu^*_2}{\mu^*_1 + 2\,\mu^*_2}\ \Phi$$

Dans toute l'analyse suivante, nous nous bornerons à examiner le cas des champs de basses fréquences, auxquels l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable.

3 . Etude du "modèle stratifié" et du "modèle de la dispersion sphérique".

Dans les pages qui suivent nous allons procéder à l'analyse des formules de J. C. MAXWELL , de K. W. WAGNER et de T. HANAI qui sont les généralisations respectives de la deuxième formule limite de O. WIENER, de la formule de Lord RAYLEIGH et de celle de D. A. G. BRUGGEMAN.

Nous ne donnerons évidemment pas les démonstrations de ces différentes formules. Pour les obtenir, il suffit en effet, dans l'approximation quasi-stationnaire, de remplacer dans les formules relatives aux permittivités statiques celles-ci par les permittivités complexes.

a) Le "modèle stratifié" (Loi de J.C. MAXWELL).

Nous n'étudierons pas le cas où le champ électrique appliqué est perpendiculaire à l'axe de la stratification, car il n'offre pas grand intérêt tant du point de vue de la théorie que du point de vue pratique.

Dans le cas où le champ appliqué est parallèle à l'axe de la stratification, la permittivité complexe du système est donnée par :

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\Phi}{\varepsilon^*_1} + \frac{1 - \Phi}{\varepsilon^*_2} \qquad (18)$$

ε^*_1 et ε^*_2 représentant les permittivités complexes des deux substances.

Si l'on introduit les conductivités complexes, on a :

$$\frac{1}{\chi^*} = \frac{\Phi}{\chi^*_1} + \frac{1 - \Phi}{\chi^*_2} \qquad (18')$$

Les formules (18) et (18') peuvent encore s'écrire :

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon^*_1 \, \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 + \Phi \, (\varepsilon^*_2 - \varepsilon^*_1)} \qquad (19)$$

$$\chi^* = \frac{\chi^*_1 \, \chi^*_2}{\chi^*_1 + \Phi \, (\chi^*_2 - \chi^*_1)} \qquad (19')$$

Nous allons procéder à l'analyse de ces formules en considérant les différents cas suivants :

- Les deux substances présentent uniquement une absorption par conduction, leur conductivité étant indépendante de la fréquence.

- L'une des substances (1 par exemple) présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE, l'autre n'en présentant pas et n'étant pas conductrice.

- L'une des substances (1 par exemple) présente une absorption dipolaire DEBYE et une absorption par conduction, l'autre substance présentant uniquement une absorption par conduction (conductivités indépendantes de la fréquence).

a_1) Les deux phases présentent uniquement une absorption par conduction.

Les hypothèses concernant l'absorption des deux phases sont alors :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1s} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_o}$$

$$\varepsilon^*_2 = \varepsilon'_{2s} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_o}$$

en désignant par ε'_{1s} , χ_{1s} et ε'_{2s} , χ_{2s} les permittivités statiques et conductivités stationnaires du constituant 1 et du constituant 2 .

En remplaçant dans la formule (19) ε^*_1 et ε^*_2 par leurs expressions, on obtient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi_s}{j\omega\varepsilon_o} \qquad (20)$$

avec :

$$\varepsilon'_s = \frac{\varepsilon'_{1s}\,\varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})} \qquad (21)$$

$$\varepsilon'_{\ell} = \varepsilon'_{2s}\,\frac{\chi_s}{\chi_{2s}} + \frac{\Phi\,\chi_{2s}\,(\varepsilon'_{1s}\,\chi_{2s} - \varepsilon'_{2s}\,\chi_{1s})}{\left[\chi_{1s} + \Phi\,(\chi_{2s} - \chi_{1s})\right]^2} \qquad (22)$$

$$\varepsilon'_{\ell} - \varepsilon'_{s} = \frac{(\varepsilon'_{2s}\,\chi_{1s} - \varepsilon'_{1s}\,\chi_{2s})^2\,\Phi\,(1-\Phi)}{\left[\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})\right]\left[\chi_{1s} + \Phi\,(\chi_{2s} - \chi_{1s})\right]^2} \qquad (23)$$

$$\chi_s = \frac{\chi_{1s}\,\chi_{2s}}{\chi_{1s} + \Phi\,(\chi_{2s} - \chi_{1s})} \qquad (24)$$

$$\tau = \varepsilon_o\,\frac{\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{\chi_{1s} + \Phi\,(\chi_{2s} - \chi_{1s})} \qquad (25)$$

ε'_s représente la permittivité limite du système à des fréquences suffisamment élevées pour que l'absorption par conduction des deux phases soit nulle, et suffisamment basses pour que l'absorption dipolaire DEBYE éventuelle des constituants soit négligeable (domaine des moyennes fréquences) .

ε'_{ℓ} représente la permittivité limite du système aux basses fréquences.

χ_s représente la conductivité stationnaire du système.

τ représente le temps de relaxation macroscopique du système, qui est égal à la constante de temps donnée par la formule (4).

L'expression (20) montre que le mélange est le siège d'une relaxation dont le spectre est analogue à celui d'une absorption dipolaire DEBYE ; ce phénomène est connu sous le nom d' "Effet MAXWELL-WAGNER" .

Dans le cas de l'effet MAXWELL-WAGNER, l'expression de ε'' :

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon'_{\ell} - \varepsilon'_{s})\,\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\chi_s}{\omega\varepsilon_o}$$

contient un terme de conductivité ohmique prépondérant aux basses fréquences.

Dans le cas où l'une des deux substances est parfaitement isolante ($\chi_{2s} = 0$ par exemple).

La permittivité complexe est alors donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_{\ell} - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} \qquad (26)$$

avec :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_{2s}\,\frac{\varepsilon'_{1s}}{\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})} \qquad (27)$$

$$\varepsilon'_{\ell} = \frac{\varepsilon'_{2s}}{1 - \Phi} \qquad (28)$$

$$\tau = \varepsilon_o\,\frac{\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{\chi_{1s}\,(1 - \Phi)} \qquad (29)$$

Cette dernière expression est intéressante car elle montre que τ est inversement proportionnel à χ_{1s}. Si χ_{1s} obéit à une loi d'ARRHENIUS de la forme :

$$\chi_{1s} = \chi_{1\infty}\, e^{-u_1/kT}$$

u_1 désignant l'énergie d'activation de conductivité de la substance, τ obéit à une

loi d'ARRHENIUS de la forme :

$$\tau = B\ e^{u/kT} \qquad (30)$$

avec :

$$B = \frac{\varepsilon_o}{\chi_{1\infty}} \frac{\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{(1 - \Phi)} \qquad (31)$$

et u étant égal à u_1 .

On peut donc définir pour le mélange une énergie d'activation de relaxation,dont la valeur u est égale à la valeur u_1 de l'énergie d'activation de conductivité de la phase conductrice.

CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA RELAXATION.

Il n'y a pas de relaxation si le terme de relaxation est nul :

$$\frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} = 0$$

Cela se produit pour : $\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s = 0$

τ infini

$\tau = 0$

α) $\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s = 0$

D'après l'expression de $\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s$, cette circonstance se

produit dans trois cas :

$$\Phi = 0$$

$$\Phi = 1$$

$$\varepsilon'_{1s}\,\chi_{2s} - \varepsilon'_{2s}\,\chi_{1s} = 0$$

Les conditions $\Phi = 0$ et $\Phi = 1$ sont triviales puisqu'elles correspondent aux cas de mélanges constitués soit de la substance (2) seule, soit de la substance (1) seule.

La troisième condition :

$$\varepsilon'_{1s}\,\chi_{2s} = \varepsilon'_{2s}\,\chi_{1s} \qquad (32)$$

peut encore s'écrire :

$$\frac{\varepsilon'_{1s}}{\chi_{1s}} = \frac{\varepsilon'_{2s}}{\chi_{2s}} \qquad (33)$$

soit encore, en multipliant les deux membres de l'égalité par ε_o ,

$$\tau_1 = \tau_2 \qquad (34)$$

τ_1 et τ_2 étant les constantes de temps de chacune des substances composant le mélange.

La permittivité complexe du système est alors donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \frac{\chi}{j\,\omega\,\varepsilon_o} \qquad (35)$$

avec :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_{1s}\ \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}$$

$$\chi = \frac{\chi_{1s}\ \chi_{2s}}{\chi_{1s} + \Phi\,(\chi_{2s} - \chi_{1s})}$$

Il y a donc découplage des phénomènes de polarisation et des phénomènes de conduction ; la permittivité réelle du système, ε', indépendante de la fréquence, s'identifie à la permittivité statique donnée par la relation (3) la conductivité χ s'identifiant à la conductivité stationnaire χ_s donnée par la relation (3').

Le temps de relaxation τ s'identifie à la constante de temps apparente τ' du système qui est égale à τ_1 et à τ_2 puisque l'on a :

$$\frac{\varepsilon'}{\chi} = \frac{\varepsilon'_{1s}}{\chi_{1s}} = \frac{\varepsilon'_{2s}}{\chi_{2s}} \qquad (36)$$

β) τ infini.

Le temps de relaxation τ est infini si :

$$\chi_{1s} = \chi_{2s} = 0$$

donc dans le cas d'un mélange de deux substances parfaitement isolantes.

On a alors $\tau \simeq \tau_1 \simeq \tau_2$ comme précédemment puisque les constantes de temps des deux substances sont infinies.

La conductivité du mélange est nulle et sa permittivité, réelle et indépendante de la fréquence, est donnée par :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_{1s}\,\varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}$$

et s'identifie donc à la permittivité statique ε'_s .

γ) $\tau = 0$.

Le temps de relaxation τ est nul si χ_{1s} ou χ_{2s} , ou χ_{1s} et χ_{2s} , sont infinis. En pratique, τ est très petit si la conductivité d'au moins une des deux substances est très grande.

γ_1) *Les substances composant le mélange sont toutes deux très conductrices*.

Dans ce cas, on a : $\tau \simeq \tau_1 \simeq \tau_2 \simeq 0$

On retrouve donc la condition précédente d'égalité des constantes de temps des deux substances composant le mélange.

Le système est alors essentiellement conducteur de conductivité χ , indépendante de la fréquence, donnée par :

$$\chi = \frac{\chi_{1s}\,\chi_{2s}}{\chi_{1s} + \Phi\,(\chi_{2s} - \chi_{1s})}$$

χ s'identifie donc la conductivité stationnaire χ_s du mélange.

γ_2) *L'une des deux substances est très conductrice*.

Si la substance (1) par exemple est très conductrice, on a alors :

$$\tau \simeq \tau_1 \simeq 0 \qquad \text{avec} \qquad \tau_1 \neq \tau_2$$

Bien que la condition $\tau_1 = \tau_2$ ne soit pas vérifiée, on n'observe pas de relaxation ; en effet, on a bien $\varepsilon'_\infty \neq \varepsilon'_s$ mais la relaxation ne serait observable théoriquement que pour des fréquences infinies.

La partie réelle de la permittivité du mélange, indépendante de la fréquence est donnée par :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_{2s}}{1 - \Phi}$$

sa conductivité étant donnée par :

$$\chi = \frac{\chi_{2s}}{1 - \Phi}$$

En conclusion de cette étude, un mélange non trivial ($0 < \Phi < 1$) ne présente pas de relaxation dans l'une ou l'autre des situations suivantes :

$$\tau_1 = \tau_2 \quad ; \quad \begin{cases} \tau_1 = 0 \\ \tau_2 \neq 0 \end{cases} \quad ; \quad \begin{cases} \tau_1 \neq 0 \\ \tau_2 = 0 \end{cases} \qquad (37)$$

Un tel mélange doit donc, pour présenter une relaxation, vérifier simultanément les conditions suivantes :

$$\tau_1 \neq \tau_2 \quad ; \quad \tau_1 \neq 0 \quad ; \quad \tau_2 \neq 0 \qquad (38)$$

a_2) La phase (1) présente une absorption dipolaire DEBYE, l'autre phase n'en présentant pas et n'étant pas conductrice.

Les hypothèses relatives à l'absorption des deux phases sont donc :

- pour la phase (1) : $$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1d} + \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{1d}}{1 + j\omega\bar{\tau}_1}$$

en désignant par ε'_{1s} la permittivité statique, par ε'_{1d} la permittivité optique, et par $\bar{\tau}_1$ le temps de relaxation dipolaire DEBYE .

- pour la phase (2) : $$\varepsilon^*_2 = \varepsilon'_{2s} = \varepsilon'_2$$

Si l'on reporte ces expressions de ε^*_1 et ε^*_2 dans la formule (19), on obtient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + j\omega\bar{\tau}} \qquad (39)$$

avec :

$$\varepsilon'_d = \varepsilon'_2 \frac{\varepsilon'_{1d}}{\varepsilon'_{1d} + \Phi(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_{1d})} \qquad (40)$$

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_{2s} \frac{\varepsilon'_{1s}}{\varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})} \qquad (41)$$

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_1 \frac{\Phi\varepsilon'_2 + (1-\Phi)\varepsilon'_{1d}}{\Phi\varepsilon'_2 + (1-\Phi)\varepsilon'_{1s}} \qquad (42)$$

ε'_d représente la permittivité limite du système à des fréquences suffisamment élevées pour que seule subsiste la polarisation électronique et atomique des deux phases, la polarisation par orientation de la phase (1) étant nulle.

ε'_s représente la permittivité limite du système à des fréquences suffisamment basses pour que la polarisation du constituant (1) soit maximum .

$\bar{\tau}$ est le temps de relaxation macroscopique du système.

La comparaison de l'expression (39) avec les équations de DEBYE montre l'analogie du spectre de la relaxation du mélange avec celui de l'absorption dipolaire DEBYE.

L'expression de $\bar{\tau}$ montre qu'il est proportionnel à $\overline{\tau_1}$; si $\overline{\tau_1}$ est donné par une relation d'ARRHENIUS :

$$\overline{\tau_1} = \overline{B_1}\ e^{\overline{u_1}/kT}$$

$\overline{u_1}$ représentant l'énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE de la phase (1) , $\bar{\tau}$ est donné par une relation du même type :

$$\boxed{\bar{\tau} = \overline{B}\ e^{\bar{u}/kT}} \qquad (43)$$

avec :

$$\boxed{\bar{B} = \overline{B_1}\ \frac{\Phi\,\varepsilon'_2 + (1-\Phi)\,\varepsilon'_{1d}}{\Phi\,\varepsilon'_2 + (1-\Phi)\,\varepsilon'_{1s}}} \qquad (44)$$

et $\bar{u}$ égal à $\overline{u_1}$.

On peut donc définir pour la relaxation du système une énergie d'activation $\bar{u}$ qui rend compte de l'énergie d'absorption dipolaire DEBYE de la phase (1) .

a$_3$) La phase (1) présente une absorption dipolaire DEBYE et une absorption par conduction , l'autre phase (2) présentant uniquement une absorption par conduction .

Les hypothèses relatives à l'absorption des deux phases sont :
pour la phase (1) :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1d} + \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{1d}}{1 + j\omega\overline{\tau_1}} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_o}$$

pour la phase (2) :

$$\varepsilon^*_2 = \varepsilon'_{2s} + \frac{\chi_{2s}}{j\omega\varepsilon_o}$$

Si les valeurs des conductivités χ_{1s} et χ_{2s} sont suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas recouvrement des domaines d'absorption par conduction et d'absorption dipolaire DEBYE, la permittivité complexe du mélange est de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + j\omega\bar{\tau}} + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi_s}{j\omega\varepsilon_o} \qquad (45)$$

ε'_d , ε'_s , ε'_ℓ , χ_s , $\bar{\tau}$ et τ étant donnés respectivement par les formules (40) , (41) , (22) , (24) , (42) et (25) .

Le mélange présente donc trois absorptions nettement différenciées, une absorption par conduction, une absorption par effet MAXWELL-WAGNER analogue à une absorption dipolaire DEBYE, et une absorption due à l'absorption dipolaire DEBYE de la phase (1).

Si l'une des deux substances n'est pas conductrice, l'absorption par conduction disparaît car χ_s est alors égal à zéro.

Si les deux substances sont non conductrices, l'absorption par conduction et l'absorption par effet MAXWELL-WAGNER disparaissent toutes deux, et l'on retombe dans le cas envisagé en a_2) .

Si les conductivités des deux phases sont grandes, il y a recouvrement des divers domaines d'absorption et l'on ne peut plus différencier les divers types d'absorption comme précédemment.

b) Le "modèle de la dispersion sphérique".

(Cas des faibles fractions volumiques : Loi de K. W. WAGNER)

Cette loi, généralisation de la loi de Lord RAYLEIGH, exprime la permittivité complexe d'une dispersion de sphères d'une substance (1) au sein d'une phase continue (2) sous la forme suivante :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^* + 2\,\varepsilon^*_2} = \frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 + 2\,\varepsilon^*_2}\,\Phi \qquad (46)$$

Si l'on introduit les conductivités complexes au lieu des permittivités complexes, on a :

$$\frac{\chi^* - \chi^*_2}{\chi^* + 2\,\chi^*_2} = \frac{\chi^*_1 - \chi^*_2}{\chi^*_1 + 2\,\chi^*_2}\,\Phi \qquad (46')$$

Ces deux relations peuvent encore s'écrire :

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*_2\,\frac{2\,\varepsilon^*_2 + \varepsilon^*_1 - 2\,\Phi\,(\varepsilon^*_2 - \varepsilon^*_1)}{2\,\varepsilon^*_2 + \varepsilon^*_1 + \Phi\,(\varepsilon^*_2 - \varepsilon^*_1)} \qquad (47)$$

$$\chi^* = \chi^*_2\,\frac{2\,\chi^*_2 + \chi^*_1 - 2\,\Phi\,(\chi^*_2 - \chi^*_1)}{2\,\chi^*_2 + \chi^*_1 + \Phi\,(\chi^*_2 - \chi^*_1)} \qquad (47')$$

Comme précédemment, nous allons procéder à l'analyse de ces formules dans les trois cas déjà mentionnés.

b_1) Les deux phases présentent uniquement une absorption par conduction.

La permittivité complexe de la dispersion est donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi_s}{j\omega\varepsilon_o} \tag{48}$$

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_{2s} \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} - 2\Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})} \tag{49}$$

$$\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_{2s} \frac{\chi_s}{\chi_{2s}} + \frac{9\Phi\chi_{2s}(\varepsilon'_{1s}\chi_{2s} - \varepsilon'_{2s}\chi_{1s})}{\left[2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})\right]^2} \tag{50}$$

$$\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s = \frac{9(\varepsilon'_{2s}\chi_{1s} - \varepsilon'_{1s}\chi_{2s})^2 \Phi(1-\Phi)}{\left[2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})\right]\left[2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})\right]^2} \tag{51}$$

$$\chi_s = \chi_2 \frac{2\chi_{2s} + \chi_{1s} - 2\Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})}{2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})} \tag{52}$$

$$\tau = \varepsilon_o \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})} \tag{53}$$

ε'_s , ε'_ℓ , χ_s et τ ont la même signification que pour la formule de J.C. MAXWELL.

L'expression (48) montre que, comme dans le cas du modèle stratifié, la dispersion est le siège d'un effet MAXWELL-WAGNER dont le spectre est analogue à celui d'une absorption dipolaire DEBYE, et d'une absorption par conduction prépondérante aux basses fréquences.

Si la conductivité de la phase continue est nulle ($\chi_{2s} = 0$), le terme de conduction disparaît car $\chi_s = 0$.

Les relations précédentes s'écrivent alors :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} \tag{54}$$

avec :

$$\varepsilon'_s = \frac{2\,\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} - 2\Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\,\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})} \tag{55}$$

$$\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_{2s}\,\frac{1 + 2\Phi}{1 - \Phi} \tag{56}$$

$$\tau = \varepsilon_o\,\frac{2\,\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{\chi_{1s}\,(1 - \Phi)} \tag{57}$$

On peut faire le même raisonnement que dans le cas du milieu stratifié. Si χ_{1s} est donné par une relation d'ARRHENIUS de la forme :

$$\chi_{1s} = \chi_{1\infty}\,e^{-u_1/kT}$$

τ est donné par une relation du même type :

$$\tau = B\,e^{u/kT} \tag{58}$$

avec :

$$B = \frac{\varepsilon_o}{\chi_{1\infty}}\,\frac{2\,\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi\,(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{1 - \Phi} \tag{59}$$

et u égal à u_1.

On peut donc définir pour la dispersion une énergie d'activation

de relaxation u qui rend compte de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

Si la conductivité de la phase dispersée est nulle ($\chi_{1s} = 0$), le terme de conduction n'est pas nul. On a alors :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi_s}{j\omega\varepsilon_o} \qquad (60)$$

avec :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_{2s} \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} - 2\Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})} \qquad (61)$$

$$\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_{2s} \frac{2(1-\Phi)}{2+\Phi} + \frac{9\Phi\,\varepsilon'_{1s}}{(2+\Phi)^2} \qquad (62)$$

$$\chi_s = \chi_{2s} \frac{2(1-\Phi)}{2+\Phi} \qquad (63)$$

$$\tau = \varepsilon_o \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{\chi_{2s}(2+\Phi)} \qquad (64)$$

Dans ce cas, si χ_{2s} est de la forme $\chi_{2s} = \chi_{2\infty}\, e^{-u_2/kT}$ le temps de relaxation τ du système est donné par :

$$\tau = B\, e^{u/kT}$$

avec :

$$B = \frac{\varepsilon_o}{\chi_{2\infty}} \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2 + \Phi} \qquad (65)$$

et u égal à u_2.

On peut donc encore définir une énergie d'activation de relaxation u qui rend compte de l'énergie d'activation de conductivité de la phase continue.

CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA RELAXATION.

Comme dans le cas du modèle stratifié, il n'y a pas relaxation si :

$$\frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} = 0$$

donc pour : $\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s = 0$

τ infini

$\tau = 0$

α) $\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s = 0$

$\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s$ est nul dans trois cas :

$\Phi = 0$

$\Phi = 1$

$\varepsilon'_{1s}\chi_{2s} - \varepsilon'_{2s}\chi_{1s} = 0$

On trouve donc les mêmes conditions que pour le modèle stratifié.

La condition $\varepsilon'_{1s}\chi_{2s} - \varepsilon'_{2s}\chi_{1s} = 0$ correspond à l'égalité des constantes de temps des deux substances :

$$\tau_1 = \tau_2$$

La permittivité complexe du mélange est alors donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \frac{\chi}{j\omega\varepsilon_o}$$

avec :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{2s}\,\frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} - 2\Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}$$

$$\chi = \chi_{2s}\,\frac{2\chi_{2s} + \chi_{1s} - 2\Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})}{2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})}$$

Il y a découplage des phénomènes de polarisation et de conduction ; la permittivité réelle ε', indépendante de la fréquence, s'identifie à la permittivité statique ε'_s ; la conductivité χ s'identifie à la conductivité stationnaire χ_s.

Le temps de relaxation τ du mélange s'identifie à la constante de temps apparente τ' qui est égale à τ_1 et à τ_2, puisque l'on a :

$$\frac{\varepsilon'}{\chi} = \frac{\varepsilon'_{1s}}{\chi_{1s}} = \frac{\varepsilon'_{2s}}{\chi_{2s}}$$

β) τ infini .

τ est infini si les conductivités des deux substances sont nulles, donc dans le cas d'une dispersion de sphères isolantes au sein d'un milieu continu isolant.

On a alors $\tau \simeq \tau_1 \simeq \tau_2$ puisque τ_1 et τ_2 sont tous deux infinis ; on retrouve donc la condition d'égalité des constantes de temps des

deux substances.

La conductivité de la dispersion est nulle, et sa permittivité est réelle, indépendante de la fréquence, et donnée par :

$$\varepsilon' - \varepsilon'_{2s} \frac{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} - 2\Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}{2\varepsilon'_{2s} + \varepsilon'_{1s} + \Phi(\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s})}$$

Elle s'identifie donc à la permittivité statique ε'_s.

γ) $\tau = 0$.

τ est nul si χ_{1s} ou χ_{2s}, ou χ_{1s} et χ_{2s}, sont infinis.

En pratique, τ est très petit si l'une au moins des deux substances composant le mélange est très conductrice.

γ_1) *Les substances composant le mélange sont toutes deux très conductrices.*

On a alors : $\tau \simeq \tau_1 \simeq \tau_2 \simeq 0$ et l'on retrouve la condition d'égalité des constantes de temps des deux substances.

Le mélange est essentiellement conducteur, de conductivité χ donnée par :

$$\chi = \chi_{2s} \frac{2\chi_{2s} + \chi_{1s} - 2\Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})}{2\chi_{2s} + \chi_{1s} + \Phi(\chi_{2s} - \chi_{1s})}$$

χ s'identifie donc à la conductivité stationnaire χ_s.

γ_2) *L'une des deux substances est très conductrice.*

Deux cas sont à considérer suivant que $\tau_1 \simeq 0$ et $\tau_2 \neq 0$ ou $\tau_1 \neq 0$ et $\tau_2 \simeq 0$

b_3) La phase dispersée (1) présente une absorption dipolaire DEBYE et une absorption par conduction , l'autre phase (2) présentant uniquement une absorption par conduction .

Si les conductivités des deux phases sont suffisamment faibles, la permittivité complexe de la dispersion est donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + j\omega\bar{\tau}} + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau} + \frac{\chi_s}{j\omega\varepsilon_o} \qquad (70)$$

avec ε'_d , ε'_s , ε'_ℓ , χ_s , $\bar{\tau}$ et τ donnés respectivement par les formules (67) , (68) , (50) , (52) , (69) et (53).

Le mélange présente donc trois absorptions nettement différenciées, une absorption par conduction, une absorption par effet MAXWELL-WAGNER, et une absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

Si la phase continue n'est pas conductrice ($\chi_{2s} = 0$) , l'absorption par conduction disparaît car $\chi_s = 0$.

Si les deux phases sont non conductrices, l'absorption par conduction et l'absorption par effet MAXWELL-WAGNER disparaissent, et l'on retrouve le cas envisagé en b_2) .

Si les conductivités des deux phases sont grandes, il y a recouvrement des différents domaines d'absorption, et, comme dans le cas du milieu stratifié, on ne peut plus différencier les divers types d'absorption.

c) Le "modèle de la dispersion sphérique".

(Cas des fortes fractions volumiques : Loi de T. HANAI)

La loi de T. HANAI est une extension de la formule de K. W. WAGNER à tout le domaine de fractions volumiques.

La démarche suivie par T. HANAI pour la démontrer est analogue à celle suivie par D. A. G. BRUGGEMAN pour obtenir sa formule à partir de la loi de Lord RAYLEIGH. Toutefois, le processus est plus délicat, car l'on a à effectuer des intégrations dans le champ complexe.

On a donc :

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*}\right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3} \tag{71}$$

soit encore :

$$\frac{\varepsilon^*}{(\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*)^3} = \frac{\varepsilon^*_2}{(\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2)^3} \frac{1}{(1-\Phi)^3} \tag{72}$$

Si l'on introduit les conductivités complexes au lieu des permittivités complexes, on a :

$$\left(\frac{\chi^*_1 - \chi^*_2}{\chi^*_1 - \chi^*}\right)^3 \frac{\chi^*}{\chi^*_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3} \tag{71'}$$

soit encore :

$$\frac{\chi^*}{(\chi^*_1 - \chi^*)^3} = \frac{\chi^*_2}{(\chi^*_1 - \chi^*_2)^3} \frac{1}{(1-\Phi)^3} \tag{72'}$$

Avant de commencer l'analyse de ces formules, il convient de remarquer qu'il n'est pas possible de mettre ε^* ou χ^* sous forme explicite comme dans le cas des formules de J. C. MAXWELL ou de K. W. WAGNER. Quelles que soient les hypothèses envisagées pour l'absorption des deux phases, il ne semble pas possible de donner une représentation paramétrique de ε^* en fonction de ω . (Formules type absorption dipolaire DEBYE ou autres).

Nous verrons ultérieurement comment nous avons résolu ce problème, en procédant à une analyse numérique de la formule de T. HANAI.

On peut cependant, même en effectuant une analyse incomplète, tirer un certain nombre de renseignements de la formule de T. HANAI.

La formule (71) développée donne les deux expressions suivantes, relatives au module et à l'argument des deux membres :

$$\frac{\left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)^2 + (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)^2\right]\ (\varepsilon'^2_2 + \varepsilon''^2_2)^{1/3}}{\left[(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)^2 + (\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1)^2\right]\ (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{1/3}} = (1 - \Phi)^2 \qquad (73)$$

$$(\varepsilon'\varepsilon''_2 - \varepsilon'_2\varepsilon'')\left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1) + (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)(\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1)\right]\left\{\left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1) + (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)(\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1)\right]^2 - \right.$$
$$\left. - 3\left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)(\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1) - (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)\right]^2\right\} =$$
$$= (\varepsilon'\varepsilon'_2 + \varepsilon''\varepsilon''_2)\left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)(\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1) - (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)\right] \times$$
$$\left\{3\left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1) + (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)(\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1)\right]^2 - \left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)(\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1) - (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)\right]^2\right\} \qquad (74)$$

De ces deux formules, on peut tirer un certain nombre de conséquences suivant les hypothèses faites sur la permittivité complexe de chacune des deux phases.

c_1) Les deux phases présentent uniquement une absorption par conduction .

Les permittivités limites de l'émulsion aux hautes fréquences et aux basses fréquences et la conductivité aux basses fréquences de l'émulsion sont données par les formules suivantes :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (75)$$

$$\varepsilon'_\ell \left[\frac{3}{\chi_s - \chi_{1s}} - \frac{1}{\chi_s}\right] = 3\left[\frac{\varepsilon'_{2s} - \varepsilon'_{1s}}{\chi_{2s} - \chi_{1s}} + \frac{\varepsilon'_{1s}}{\chi_s - \chi_{1s}}\right] - \frac{\varepsilon'_{2s}}{\chi_{2s}} \qquad (76)$$

$$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi_s}\right)^3 \frac{\chi_s}{\chi_{2s}} \cdot \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (77)$$

D'après ces formules, on voit que l'on peut s'attendre à observer une absorption par conduction aux basses fréquences, et un phénomène de dispersion lié sans doute à un effet du type MAXWELL-WAGNER.

Si la conductivité de la phase continue est nulle ($\chi_{2s} = 0$), l'absorption par conduction disparaît car $\chi_s = 0$.

On a alors :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{s}} \right)^3 \frac{\varepsilon'_{s}}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (78)$$

$$\varepsilon'_{\ell} = \varepsilon'_{2s} \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (79)$$

Dans ce cas, on a encore un effet MAXWELL-WAGNER, les permittivités du mélange aux hautes fréquences et aux basses fréquences étant différentes puisque données respectivement par les relations (78) et (79).

Si la conductivité de la phase dispersée est nulle ($\chi_{1s} = 0$), le terme de conduction n'est pas nul ; on a alors :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{s}} \right)^3 \frac{\varepsilon'_{s}}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (78)$$

$$\frac{2\,\varepsilon'_{\ell} - 3\,\varepsilon'_{1s}}{2\,\varepsilon'_{2s} - 3\,\varepsilon'_{1s}} = (1 - \Phi)^{3/2} \qquad (80)$$

$$\chi_s \qquad \chi_{2s} \,(1 - \Phi)^{3/2} \qquad (81)$$

Dans ce cas également, on peut prévoir l'existence d'une dispersion diélectrique car ε'_{ℓ} et ε'_{s}, donnés respectivement par (78) et (80), sont différents.

CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA RELAXATION.

Le problème ne peut être résolu directement comme dans le cas des formules de J.C. MAXWELL et K.W. WAGNER puisque ε^* ne peut pas être mis sous forme explicite.

Nous indiquerons au chapitre II comment nous avons procédé pour élucider le problème.

c_2) La phase dispersée (1) présente une absorption dipolaire DEBYE, l'autre phase (2) n'en présentant pas et n'étant pas conductrice.

Lorsque ε^*_1 est égal à ε'_{1d}, la permittivité du mélange est donnée par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_d} \right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (82)$$

Lorsque ε^*_1 est égal à ε'_{1s}, la permittivité du mélange est donnée par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s} \right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \qquad (83)$$

Le mélange présente donc au moins un phénomène de dispersion puisque ε'_d et ε'_s, donnés respectivement par (82) et (83), sont différents.

c_3) La phase dispersée (1) présente une absorption dipolaire DEBYE et une absorption par conduction, l'autre phase (2) présentant uniquement une absorption par conduction.

On peut s'attendre à ce que le mélange présente trois absorptions, une absorption par conduction, une absorption liée à un effet MAXWELL-WAGNER, et une absorption due à l'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

C_2) LOIS DE MELANGES OBTENUES A PARTIR DE CONSIDERATIONS GENERALES.

On ne peut ignorer la méthode proposée par K.LICHTENECKER et K. ROTHER pour déterminer la permittivité ou la conductivité des mélanges.

Cette méthode est en effet fondée sur des postulats tout-à-fait généraux, et ne fait pas intervenir de considérations d'ordre physique relatives à la nature, la forme ou les dimensions des phases en présence dans le mélange.

On considère deux substances (1) et (2) possédant une propriété commune donnée d'intensités respectives X_1 et X_2 , et on envisage un mélange de ces deux substances, dans des proportions respectives Θ et $(1 - \Theta)$; soit X l'intensité de la propriété considérée pour le mélange, donnée par :

$$X = F\ (X_1\ ,\ X_2\ ,\ \Theta)$$

Pour déterminer la forme de la fonction F , on s'appuie sur les trois postulats suivants :

- $F\ (X_1\ ,\ X_2\ ,\ \Theta)$ est une fonction monotone continue et dérivable des trois seules variables X_1 , X_2 et Θ .

- $F\ (X_1\ ,\ X_2\ ,\ \Theta)$ est une fonction homogène de degré 1 des variables X_1 et X_2 :

$$F\ (k X_1\ ,\ k X_2\ ,\ \Theta) = k\ F\ (X_1\ ,\ X_2\ ,\ \Theta)$$

- La formule de mélange est applicable à un mélange de mélanges. Ainsi, si l'on considère deux mélanges (a) et (b) des deux substances (1) et (2), on a :

$$X_a = F\ (X_1\ ,\ X_2\ ,\ \theta) \quad \text{et} \quad X_b = F\ (X_1\ ,\ X_2\ ,\ \theta')$$

en désignant par θ et θ' , les proportions respectives du constituant (1) dans le mélange (a) et dans le mélange (b).

Un mélange de (a) et de (b) dans la proportion p pour (a) constitue un mélange de (1) et de (2) dans la proportion :

$$\Theta = p\,\theta + (1 - p)\,\theta' \qquad \text{pour (1)}$$

On a alors :

$$F\left[F(X_1, X_2, \theta), F(X_1, X_2, \theta'), p\right] \equiv F(X_1, X_2, \Theta)$$

Démonstration :

On pose, pour simplifier les notations :

$$F(X_a, X_b, p) = f$$

$$F(X_1, X_2, \Theta) = F$$

F et f étant des fonctions homogènes de degré 1 en X_1 et X_2 , l'identité d'EULER permet d'écrire :

$$X_1 \frac{\partial F}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial F}{\partial X_2} = F$$

$$X_a \frac{\partial f}{\partial X_a} + X_b \frac{\partial f}{\partial X_b} = f = F$$

D'autre part, on a :

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{\partial f}{\partial X_a} \frac{\partial X_a}{\partial \theta} = \frac{\partial F}{\partial \Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = p \frac{\partial F}{\partial \Theta}$$

$$\frac{\partial f}{\partial \theta'} = \frac{\partial f}{\partial X_b} \frac{\partial X_b}{\partial \theta'} = \frac{\partial F}{\partial \Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \theta'} = (1 - p) \frac{\partial F}{\partial \Theta}$$

On reporte $\frac{\partial f}{\partial X_a}$ et $\frac{\partial f}{\partial X_b}$ ainsi calculées dans la relation d'homogénéité relative à f , et l'on obtient :

$$X_a \frac{\frac{\partial F}{\partial \Theta}\frac{\partial \Theta}{\partial \theta}}{\frac{\partial X_a}{\partial \theta}} + X_b \frac{\frac{\partial F}{\partial \Theta}\cdot\frac{\partial \Theta}{\partial \theta'}}{\frac{\partial X_b}{\partial \theta'}} = f$$

soit :

$$\frac{X_a}{\frac{\partial X_a}{\partial \theta}} p + \frac{X_b}{\frac{\partial X_b}{\partial \theta'}} (1-p) = \frac{F(X_1, X_2, \Theta)}{\frac{\partial F}{\partial \Theta}}$$

Si l'on dérive par rapport à p les deux membres de la relation précédente, on obtient :

$$\frac{1}{\theta - \theta'}\left(\frac{X_a}{\frac{\partial X_a}{\partial \theta}} - \frac{X_b}{\frac{\partial X_b}{\partial \theta'}}\right) = \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2 - F\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2}$$

soit encore, puisque :

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = \frac{1}{\theta - \theta'}\frac{\partial F}{\partial p} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2} = \frac{1}{(\theta - \theta')^2}\frac{\partial^2 F}{\partial p^2},$$

$$\frac{1}{\theta - \theta'}\left(\frac{X_a}{\frac{\partial X_a}{\partial \theta}} - \frac{X_b}{\frac{\partial X_b}{\partial \theta'}}\right) = \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)^2 - F\frac{\partial^2 F}{\partial p^2}}{\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)^2}$$

Le premier membre de cette égalité est indépendant de p alors que le second en dépend ; cela n'est possible que s'ils sont tous deux égaux à une même constante k .

On doit donc avoir :

$$\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2 - F\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2} = k$$

soit :

$$\frac{\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta}}{\frac{\partial F}{\partial \Theta}} = (1 - k) \frac{\frac{\partial F}{\partial \Theta}}{F}$$

En intégrant une première fois, on a :

$$\text{Log} \left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right) = (1 - k) \text{ Log } F + \text{Cte}$$

La constante additive peut être posée égale au logarithme d'une fonction $g(X_1 , X_2)$ des deux seules variables X_1 et X_2 .

On a donc :

$$\text{Log} \left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right) = (1 - k) \text{ Log } F + \text{Log} \left[g(X_1 , X_2) \right]$$

soit :

$$\frac{1}{F^{1-k}} \frac{\partial F}{\partial \Theta} = g(X_1 , X_2)$$

Avant d'intégrer une seconde fois, deux cas sont à considérer :

- si $k \neq 0$, on a :

$$k F^{k-1} \frac{\partial F}{\partial \Theta} = k \, g(X_1 , X_2)$$

soit en intégrant :

$$\left[F(X_1 , X_2 , \Theta) \right]^k = k \, g(X_1 , X_2) \Theta + h(X_1 , X_2)$$

Les deux fonctions g et h doivent être déterminées par les conditions aux limites :

- Pour $\Theta = 0$, on a $F(X_1 , X_2 , 0) = X_2$; donc $h(X_1 , X_2) = X_2^k$

- Pour $\Theta = 1$, on a $F(X_1 , X_2 , 1) = X_1$; donc $k g(X_1 , X_2) = X_1^k - X_2^k$

On a donc finalement :

$$X^k = \Theta\, X_1^{\,k} + (1 - \Theta)\, X_2^{\,k}$$

On obtient ainsi une loi linéaire faisant intervenir la puissance $k^{ième}$ de l'intensité de la propriété considérée.

Si la propriété considérée est la permittivité statique, ou la conductivité stationnaire, on obtient, en prenant pour Θ la proportion volumique Φ, la première loi limite de O. WIENER pour $k = 1$:

$$\varepsilon'_s = \Phi\, \varepsilon'_{1s} + (1 - \Phi)\, \varepsilon'_{2s}$$

et la deuxième loi limite de O. WIENER pour $k = -1$:

$$\frac{1}{\varepsilon'_s} = \frac{\Phi}{\varepsilon'_{1s}} + \frac{1 - \Phi}{\varepsilon'_{2s}}$$

En prenant toujours $\Theta = \Phi$, on obtient pour $k = 1/3$ la relation de L. LANDAU :

$$\varepsilon'^{\,1/3}_s = \Phi\, \varepsilon'^{\,1/3}_{1s} + (1 - \Phi)\, \varepsilon'^{\,1/3}_{2s}$$

- si $k = 0$, on a :

$$\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial \Theta} = g(X_1, X_2)$$

soit, en intégrant :

$$\text{Log}\left[F(X_1, X_2, \Theta)\right] = \Theta\, g(X_1, X_2) + h(X_1, X_2)$$

Les deux fonctions g et h sont à déterminer par les conditions aux limites :

- Pour $\Theta = 0$, on a $F(X_1 , X_2 , 0) = X_2$; donc $h(X_1 , X_2) = \text{Log } X_2$

- Pour $\Theta = 1$, on a $F(X_1 , X_2 , 1) = X_1$; donc $g(X_1 , X_2) = \text{Log } X_1 - \text{Log } X_2$

On a donc finalement :

$$\text{Log } X = \Theta \text{ Log } X_1 + (1 - \Theta) \text{ Log } X_2$$

ou encore :

$$X = X_1^{\Theta} \; X_2^{(1 - \Theta)}$$

On obtient ainsi, pour la permittivité statique :

$$\text{Log } \varepsilon'_s = \Phi \text{ Log } \varepsilon'_{1s} + (1 - \Phi) \text{ Log } \varepsilon'_{2s}$$

et pour la conductivité stationnaire :

$$\text{Log } \chi_s = \Phi \text{ Log } \chi_{1s} + (1 - \Phi) \text{ Log } \chi_{2s}$$

On voit donc que la démarche adoptée par K. LICHTENECKER et K. ROTHER pour démontrer la loi logarithmique conduit également à tout un ensemble de formules du type :

$$X^k = \Theta X_1^{\,k} + (1 - \Theta) X_2^{\,k}$$

et en particulier, en ce qui concerne la permittivité et la conductivité, aux deux "formules limites" de O. WIENER.

Cette démonstration, tout-à-fait **générale,** est fondée, non pas sur l'étude de modèles physiques, mais sur trois postulats qui sont d'ailleurs tout-à-fait plausibles du point de vue de la réalité physique.

On peut cependant formuler un certain nombre d'objections à l'encontre de cette démonstration. La première est que la nature de la variable Θ est inconnue et ne peut jamais être précisée au cours de la démonstration ; il peut donc s'agir aussi bien de la fraction molaire ou massique que de la fraction volumique. D'autre part, la démonstration conduit à tout un ensemble de formules qui ne se différencient que par le choix de la constante k dont la signification physique n'apparaît pas clairement.

De plus, l'absence de référence à tout modèle physique laisse supposer que la démonstration n'est applicable qu'à des "mélanges réciproques" de substances ayant des propriétés voisines, ce qui confirme d'ailleurs la forme symétrique des lois obtenues.

En ce qui concerne plus particulièrement la loi logarithmique, elle a été vérifiée expérimentalement avec succès par un certain nombre d'auteurs (RABINOVITCH M. 1964 ; LAFITTE J. 1965 ; VICQ G. 1968) dans le cas de mélanges de poudres isolantes. Cependant, les résultats concernant des mélanges mixtes isolants-conducteurs sont plus délicats à interpréter.

D) CONCLUSIONS

L'analyse ci-dessus, fondée sur les lois générales de l'électromagnétisme, justifie l'extension au cas des permittivités complexes des lois de mélange relatives aux permittivités statiques ou aux conductivités stationnaires.

L'étude du "modèle stratifié" puis du "modèle de la dispersion sphérique" (dans le cas des faibles fractions volumiques de phase dispersée) montre comment on peut relier les caractéristiques diélectriques d'un mélange à celles des phases qui le composent : pour un système binaire isolant-conducteur, par exemple, la relaxation observée fait intervenir une énergie d'activation qui n'est autre que l'énergie d'activation de conductivité de la phase conductrice.

Dans le cas de fortes teneurs en phase dispersée, l'étude du "modèle de la dispersion sphérique" est plus délicate à effectuer du fait de la forme implicite des lois de D. A. G. BRUGGEMAN et de T. HANAI .
De plus, la démonstration de ces lois repose sur l'hypothèse que la loi de Lord RAYLEIGH reste applicable lors d'un processus d'accroissement infiniment petit de la phase dispersée. Bien que l'on prenne ainsi en considération l'augmentation de permittivité de la phase continue entourant une particule dispersée, il n'est pas évident que la méthode d'intégration utilisée rende correctement compte des intéractions entre les particules dispersées.
Seule une confrontation avec l'expérience peut permettre de savoir si les formules de D. A. G. BRUGGEMAN et de T. HANAI sont susceptibles d'expliquer les propriétés diélectriques des émulsions, et plus précisément des émulsions à phase aqueuse dispersée.

C H A P I T R E II

A) INTRODUCTION.

B) LE "MODELE STRATIFIE".

C) LE "MODELE DE LA DISPERSION SPHERIQUE".

D) FORMULE DE T.HANAI : CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA RELAXATION DANS LE CAS DE CONSTITUANTS CONDUCTEURS.

I . Approche théorique du problème.

II . Analyse de la formule de T.HANAI.

III . Exemple de non-relaxation : propriétés diélectriques des émulsions de mercure.

E) CONCLUSIONS . PRESENTATION DE LA SUITE DU TRAVAIL.

A) INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons procédé à l'analyse de différentes lois de mélange, en insistant particulièrement sur les lois relatives au "modèle stratifié" et au "modèle de la dispersion sphérique".

Dans ce qui suit, nous allons confronter les conclusions de cette analyse aux résultats expérimentaux obtenus par divers chercheurs.

Après avoir parlé du travail de P. SIXOU consacré au modèle stratifié, nous examinerons les travaux de différents auteurs qui se sont intéressés aux propriétés diélectriques des émulsions.

Les émulsions constituent en effet des mélanges du type "dispersion", puisqu'elles sont obtenues en dispersant une substance au sein d'une autre substance formant une phase continue.

Dans un certain nombre de cas ,(émulsions eau-huile par exemple), la phase dispersée est sous forme de gouttelettes sphériques ; on peut donc penser pouvoir appliquer à de telles émulsions soit la loi de K. W. WAGNER soit la loi de T. HANAI, suivant la valeur de la fraction volumique de la phase dispersée.

La confrontation entre la formule de T. HANAI et les résultats expérimentaux étant effectuée, nous indiquerons quels sont les problèmes qui se posent, et de quelle manière nous avons procédé pour les résoudre.

B) LE "MODELE STRATIFIE".

En raison de sa simplicité, le "modèle stratifié" se prête fort bien tant à une analyse théorique qu'à une étude expérimentale.

A notre connaissance, le travail le plus complet sur ce sujet a été effectué par P. SIXOU (1965), qui a étudié les phénomènes diélectriques présentés par un système binaire stratifié dans un grand nombre de cas. Le schéma de son étude est le suivant :

a) Les deux constituants présentent des pertes dipolaires mais ne présentent pas de conductivité.

a_1) Le constituant 1 ne présente aucun phénomène d'absorption, le constituant 2 présentant un phénomène d'absorption dipolaire DEBYE.

a_2) Les deux constituants présentent une absorption dipolaire DEBYE.

b) Les deux constituants présentent des pertes dipolaires et des pertes par conductivité.

b_1) Les deux constituants ne présentent pas de pertes dipolaires, mais peuvent avoir une conductivité appréciable.

b_2) L'un des constituants est non polaire et non conducteur, le second présente un phénomène de relaxation dipolaire et une conductivité appréciable.

b_3) Un constituant est conducteur mais ne relaxe pas et l'autre relaxe mais n'est pas conducteur.

b_4) Les deux constituants présentent un phénomène de relaxation dipolaire et l'un d'eux a une conductivité appréciable.

c) L'un des constituants est hétérogène.

c_1) L'un des constituants n'est ni polaire ni conducteur, l'autre étant une poudre conductrice.

c_2) L'un des constituants présente une charge d'espace.

De plus, dans le cas où les constituants présentent une absorption dipolaire DEBYE, plusieurs possibilités ont été envisagées :

- l'absorption dipolaire DEBYE est à temps de relaxation unique :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + j\omega\bar{\tau}}$$

- l'absorption dipolaire DEBYE est à temps de relaxation distribués suivant une loi de COLE-COLE :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{(1-\bar{\alpha})}}$$

- l'absorption dipolaire DEBYE est à temps de relaxation distribués suivant une loi de DAVIDSON-COLE :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{(1 + j\omega\bar{\tau}')^{(1-\bar{\alpha})}}$$

Ce travail, très complet, fournit des modèles de relaxation pour l'étude des propriétés diélectriques des substances stratifiées.

Une application immédiate à l'étude de l'absorption dipolaire DEBYE et de la conductivité de la glace en a été faite par P. DANSAS et P. SIXOU (1968). En emprisonnant une lame de glace entre deux lamelles de mica, ils ont pu étudier de manière commode, à la fois l'absorption dipolaire DEBYE et la conductivité de la glace, tout en évitant les phénomènes parasites aux électrodes.

C) LE "MODELE DE LA DISPERSION SPHERIQUE".

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, les émulsions sont des milieux auxquels peut s'appliquer le "modèle de la dispersion sphérique".

Bien que l'étude de leurs propriétés électriques ait suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, il n'existe pas dans ce domaine de travaux d'ensemble satisfaisants.

En particulier, le cas d'émulsions dont l'une des phases présente une absorption dipolaire DEBYE n'a pratiquement pas été étudié ; les auteurs se sont généralement bornés à l'étude de certaines propriétés électriques d'émulsions dont les phases présentent uniquement une absorption par conductivité.

Après avoir mentionné certains travaux relatifs à des dispersions de particules isolantes ou conductrices au sein d'un milieu continu, nous analyserons plus particulièrement les résultats concernant les propriétés diélectriques des émulsions dont l'une des phases est constituée d'eau ou d'une solution saline aqueuse.

M. OKER-BLOM (1900) a étudié la conductivité électrique de suspensions de sable au sein d'un milieu continu de conductivité χ_2 constitué par une solution saline stabilisée par de la gélatine. Bien que les particules en suspension ne soient pas sphériques, la variation de la conductivité en fonction de Φ est correctement représentée par l'équation :

$$\chi = \chi_2 (1 - \Phi)^{3/2}$$

Cette équation est identique à l'équation obtenue à partir de la formule de T. HANAI (équation 81).

R.E. De La RUE et C.W. TOBIAS (1959) ont étudié la conductivité de suspensions de grains de verre et de sable, de cylindres de polystyrène dans des solutions électrolytiques, en s'intéressant plus particulièrement à l'influence des dimensions et de la forme des particules en suspension.

Les valeurs expérimentales obtenues sont correctement (à 5 % près) représentées par l'équation :

$$\chi = \chi_2 (1 - \Phi)^{3/2}$$

quelle que soit la nature de la solution électrolytique employée, la forme ou les dimensions des particules en suspension.

B. V. HAMON (1953) a étudié les propriétés diélectriques de dispersions de particules de phtalocyanine de cuivre (semi-conducteur organique) au sein de paraffine. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions de la formule de K. W. WAGNER, sauf dans le domaine des plus basses fréquences.

Un travail analogue a été effectué par M. M. Z. KHARADLY et W. JACKSON (1953) qui ont étudié les propriétés diélectriques de suspensions de sphères constituées d'un mélange de polystyrène et de nitrobenzène immergées dans un milieu continu constitué de polythène . Un bon accord entre l'expérience et la formule de K. W. WAGNER a été obtenu.

R. GUILLIEN (1941) a montré que la permittivité réelle de suspensions de sphères de KCl et $PbCl_2$ dans de l'huile, du tétrachlorure de carbone ou de l'air est correctement représentée par l'équation :

$$\left(\frac{\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 - \varepsilon'} \right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

en désignant par ε'_1 la permittivité réelle de la phase dispersée et par ε'_2 la permittivité réelle de la phase continue. Il montra également que la permittivité ε' d'émulsions de mercure dans de l'huile de permittivité ε'_2 , est donnée par la formule (16) :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Ce résultat a été vérifié par T. NAIKI , K. FUJITA et S. MATSUMURA (1959) pour des émulsions de mercure dans de la vaseline étudiée à la fréquence de 2 MHz, et par M. CLAUSSE (1967) pour des émulsions de mercure au sein d'un mélange de lanoline et d'huile de vaseline dans le domaine de fréquences 100 Hz - 3 MHz. Nous reviendrons ultérieurement sur les propriétés diélectriques des émulsions de mercure dont l'étude est particulièrement intéressante.

En ce qui concerne les émulsions à phase aqueuse dispersée, R. W. SILLARS (1937), étudiant les propriétés diélectriques d'émulsions d'eau

dans de la cire d'abeille, observa un phénomène d'absorption qu'il ne put cependant expliquer à partir de la formule de K. W. WAGNER, l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques étant très grand.

C. A. R. PEARCE (1955), étudiant à 1 KHz la permittivité d'émulsions d'eau de mer dans du pétrole, montre que ses variations en fonction de Φ sont correctement représentées par l'équation (16) :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Ce résultat a été également obtenu par E. M. FRADKINA (1950) pour des émulsions de solutions électrolytiques dans du pétrole ; cet auteur propose la formule :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 (1 + 3\Phi)$$

qui s'identifie pour Φ petit avec la formule précédente.

Plus intéressants sont les travaux de J. S. DRYDEN et R. J. MEAKINS (1957) qui étudièrent des émulsions d'eau dans de la lanoline. Ils observèrent un phénomène de relaxation interprétable à partir de la formule de K. W. WAGNER jusqu'à des valeurs de Φ de l'ordre de 0, 30. Cependant les fréquences de relaxation étaient, compte tenu de la valeur de la conductivité de l'eau dispersée, 10 fois plus élevées environ que celles prévisibles à partir de la formule de K. W. WAGNER. Ils attribuèrent ce fait à l'augmentation du nombre d'impuretés ioniques dans la phase dispersée lors du mixage. Cette explication est en partie plausible car la lanoline, mélange complexe d'esters organiques, contient en outre une proportion non négligeable de sels minéraux (KCl , Na Cl, etc.) ; de plus une étude de la conductivité de la phase dispersée obtenue par démixtion d'émulsions montra un net accroissement par rapport à la conductivité initiale.

D'importants travaux ont été effectués plus récemment par T. HANAI, N. KOIZUMI et R. GOTOH (1958-1963) sur les propriétés diélectriques des émulsions d'huile dans de l'eau et des émulsions d'eau dans de l'huile.

- Emulsions huile-dans-eau.

L'eau (E) constituant la phase continue et l'huile (H) la phase

dispersée, on pose :

$$\varepsilon'_{1s} = \varepsilon'_H \qquad \chi_{1s} = \chi_H$$

avec $\chi_E >> \chi_H$

$$\varepsilon'_{2s} = \varepsilon'_E \qquad \chi_{2s} = \chi_E$$

La permittivité limite de l'émulsion aux hautes fréquences est alors donnée par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_H - \varepsilon'_E}{\varepsilon'_H - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_E} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

et sa permittivité limite aux basses fréquences par :

$$\varepsilon'_\ell = \frac{\chi_s}{\chi_E} \frac{3\,\varepsilon'_H\,\chi_E + (2\,\varepsilon'_E - 3\,\varepsilon'_H)\,\chi_s}{2\,\chi_s + \chi_H}$$

avec χ_s , conductivité stationnaire de l'émulsion,donnée par :

$$\left(\frac{\chi_E}{\chi_s - \chi_H}\right)^3 \frac{\chi_s}{\chi_E} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

χ_H étant très petit devant χ_E , cette formule peut encore s'écrire, avec une bonne approximation :

$$\chi_s = \chi_E (1-\Phi)^{3/2}$$

et ε'_ℓ est alors donné par :

$$\frac{2\,\varepsilon'_\ell - 3\,\varepsilon'_H}{2\,\varepsilon'_E - 3\,\varepsilon'_H} = (1-\Phi)^{3/2}$$

Les travaux de T. HANAI, N. KOIZUMI et R. GOTOH montrent que les émulsions d'huile dans l'eau ne présentent pas de relaxation et leur permittivité, indépendante de la fréquence pour des fréquences supérieures à 5 KHz , est correctement représentée par l'équation :

$$\left(\frac{\varepsilon'_H - \varepsilon'_E}{\varepsilon'_H - \varepsilon'} \right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_E} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

L'absence de phénomène de relaxation peut se comprendre aisément à partir de la théorie de T. HANAI ; en effet dans le cas d'émulsions d'huiles non polaires dans l'eau, ε'_H (de l'ordre de 2, 5) est négligeable devant $\varepsilon'_E(80)$; il s'ensuit que ε'_ℓ et ε'_s sont donnés avec une bonne approximation par la même relation.

T. HANAI , N. KOIZUMI et R. GOTOH se sont attachés à montrer que l'on peut cependant observer un phénomène de relaxation pour des émulsions du type huile-dans-eau : ils choisirent pour cela d'étudier le comportement diélectrique d'émulsions de nitrobenzène dans l'eau, (la permittivité du nitrobenzène (35) n'étant pas négligeable devant celle de l'eau), et montrèrent l'existence d'une relaxation.

Ils étudièrent également la conductivité d'émulsions d'huile dans des solutions aqueuses de KCl (0, 05 N) ; ils trouvèrent que la conductivité, indépendante de la fréquence, est correctement représentée par la relation :

$$\chi = \chi_E (1 - \Phi)^{3/2}$$

- Emulsions eau-dans-huile.

L'huile constituant la phase continue, et l'eau la phase discontinue, on pose :

$$\varepsilon'_{1s} = \varepsilon'_E \qquad \chi_{1s} = \chi_E$$

avec $\chi_E >> \chi_H$

$$\varepsilon'_{2s} = \varepsilon'_H \qquad \chi_{2s} = \chi_H$$

La permittivité limite de l'émulsion aux hautes fréquences est alors donnée par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_E - \varepsilon'_H}{\varepsilon'_E - \varepsilon'_s} \right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_H} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

et sa permittivité limite aux basses fréquences par :

$$\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_H \frac{\chi_s (\chi_E - \chi_s)}{\chi_H (\chi_E + 2\chi_s)}$$

avec χ_s , conductivité stationnaire, donnée par :

$$\left(\frac{\chi_E - \chi_H}{\chi_E - \chi_s} \right)^3 \frac{\chi_s}{\chi_H} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Si $\chi_H = 0$, on a $\chi_s = 0$ et ε'_ℓ est donné par :

$$\varepsilon'_\ell = \varepsilon'_H \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

T. HANAI, N. KOIZUMI et R. GOTOH ont montré que les émulsions du type eau-dans-huile sont le siège d'une relaxation diélectrique.

La permittivité limite ε'_s aux hautes fréquences, vérifie la relation :

$$\left(\frac{\varepsilon'_E - \varepsilon'_H}{\varepsilon'_E - \varepsilon'_s} \right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_H} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Quant à la permittivité limite ε'_ℓ aux basses fréquences, les résultats sont plus complexes ; la valeur de ε'_ℓ ne tend vers la valeur théorique donnée par

$$\varepsilon'_{\ell} = \varepsilon'_{H} \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

que si l'émulsion est soumise à une agitation permanente.

Ce phénomène a d'ailleurs été signalé par d'autres auteurs, en particulier par A. VOET (1957).

Signalons enfin que I. D. CHAPMAN (1968) étudiant les propriétés diélectriques d'émulsions de glace dans de l'huile de paraffine a montré l'existence d'une relaxation et tenté d'expliquer ce résultat à partir de la formule de T. HANAI, en commettant d'ailleurs des abus d'interprétation.

De l'analyse que nous venons d'effectuer, il ressort que la formule de T. HANAI rend compte de certaines des propriétés électriques des dispersions et plus particulièrement des émulsions à phase aqueuse dispersée.

Cependant, aucun des auteurs cités n'a tenté de relier à la formule de T. HANAI les phénomènes de relaxation observés sur les émulsions ; ils se sont contentés de vérifier la validité de la formule aux extrêmités du domaine de relaxation lorsque la fréquence du champ appliqué est suffisamment basse ou suffisamment élevée pour que la permittivité des émulsions soit réelle.

Il s'agit pourtant là d'un problème essentiel dont la résolution présente à la fois un intérêt théorique et un intérêt pratique.

Il serait en effet important de pouvoir établir une correspondance entre les propriétés diélectriques des phases en présence dans une émulsion et les phénomènes observés sur celle-ci. En particulier, une étude en fonction de la température permettrait de savoir si l'on peut définir pour une émulsion obéissant à la formule de T. HANAI une énergie d'activation de relaxation qui rendrait compte de l'énergie d'activation de conductivité ou d'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

Enfin, un problème annexe mais néanmoins intéressant au point de vue théorique, et qui n'a pas été non plus résolu, est celui de la condition d'existence d'une relaxation pour la formule de T. HANAI, dans le cas où les deux constituants d'une émulsion sont conducteurs. C'est à l'examen de ce problème qu'est consacré le paragraphe suivant.

D) FORMULE DE T. HANAI : CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA RELAXATION DANS LE CAS DE CONSTITUANTS CONDUCTEURS ET NON POLAIRES.

I - APPROCHE THEORIQUE DU PROBLEME.

L'analyse des formules relatives à la permittivité complexe de mélanges binaires de corps conducteurs montre que de tels systèmes sont en général le siège d'une relaxation diélectrique analogue à une absorption dipolaire DEBYE.

Ce phénomène peut s'interpréter qualitativement si on le rapproche de la théorie moléculaire de DEBYE-PERRIN relative à l'absorption dipolaire DEBYE, et cela indépendamment de tout modèle de mélange.

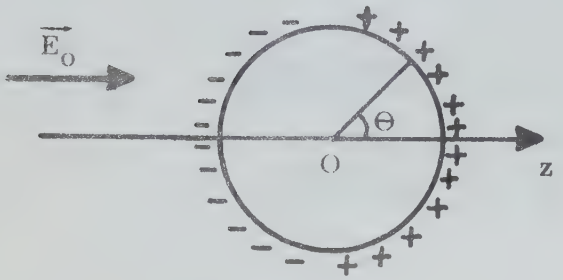
Cette théorie explique en effet le phénomène d'absorption dipolaire DEBYE des liquides par l'orientation de molécules polaires sous l'action d'un champ électrique alternatif sinusoïdal.

L'action orientatrice du champ sur les molécules (soumises par ailleurs au mouvement brownien et au frottement visqueux) dépend de la fréquence. Pour des fréquences suffisamment basses les dipôles moléculaires s'orientent sans difficulté dans le sens du champ électrique ; la déperdition d'énergie étant pratiquement nulle, la permittivité complexe s'identifie à sa partie réelle qui est alors maximum. Pour des fréquences suffisamment élevées les molécules n'ont pas le temps de suivre les variations du champ et se comportent donc comme des molécules non polaires : l'absorption est nulle et la permittivité complexe s'identifie à sa partie réelle qui est alors minimum. Pour les fréquences intermédiaires, les molécules suivent les variations du champ avec un certain déphasage : la permittivité est complexe puisqu'elle comporte un terme d'absorption qui résulte d'une perte d'énergie sous forme de chaleur, due au frottement visqueux des molécules.

Dans le cas d'un mélange binaire de corps conducteurs, on a une situation tout à fait analogue.

Prenons comme exemple le cas d'une "dispersion sphérique" d'une substance de permittivité statique ε'_{1s} et de conductivité stationnaire χ_{1s}

au sein d'une substance non conductrice de permittivité ε'_{2s} .



Sous l'action du champ électrique appliqué $\vec{E}_o$, les charges libres contenues à l'intérieur d'une sphérule se déplacent et il y a apparition d'une densité superficielle de charges vraies de la forme :

$$\sigma = K \cos\Theta$$

La sphérule est donc équivalente à un dipôle dont l'axe est parallèle à la direction du champ appliqué.

Si l'on renverse le sens du champ électrique, il se produit un transfert de charges libres à l'intérieur de la sphérule de manière à ce qu'elle soit à nouveau polarisée dans le sens du champ. Tout se passe donc comme si le dipôle équivalent à la sphérule se retournait pour s'orienter dans le sens du champ électrique.

Si le champ électrique appliqué est un champ alternatif sinusoïdal de fréquence suffisamment basse, le déplacement des charges libres à l'intérieur des sphérules se fait en phase avec le champ ; la déperdition d'énergie est pratiquement nulle, et la permittivité complexe du système s'identifie avec sa partie réelle qui est maximum.

Si le champ électrique est un champ de haute fréquence, les charges libres contenues à l'intérieur des sphérules ne peuvent suivre ses variations, et ne se déplacent donc pas : les sphérules se comportent comme si elles étaient constituées d'un matériau isolant ; l'absorption est nulle et la permittivité complexe du système s'identifie à sa partie réelle qui est alors minimum.

Pour des fréquences intermédiaires, les charges libres suivent les variations du champ avec un certain déphasage : la permittivité du système est complexe puisqu'elle comporte un terme d'absorption qui résulte d'une perte d'énergie par effet JOULE à l'intérieur des sphérules.

On voit donc l'analogie qui existe entre ces phénomènes et la théorie moléculaire de l'absorption dipolaire DEBYE.

Les raisonnements effectués dans le cas particulier envisagé s'appliquent au cas de dispersions de particules non sphériques et au cas des mélanges réciproques, et se généralisent sans difficulté au cas d'un mélange de substances toutes deux conductrices.

L'existence d'un phénomène de relaxation analogue à une absorption dipolaire DEBYE est donc liée à l'existence d'une densité superficielle de charges vraies aux interfaces des deux substances composant le mélange ; il ne peut y avoir de relaxation si la densité superficielle σ de charges vraies aux interfaces est identiquement nulle.

A tout instant, la densité superficielle σ aux interfaces est donnée par :

$$\varepsilon'_{1s} E_{1\nu_1} + \varepsilon'_{2s} E_{2\nu_2} = - \frac{\sigma}{\varepsilon_o}$$

Or $E_{1\nu_1}$ et $E_{2\nu_2}$ sont reliés par :

$$(\varepsilon'_{1s} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_o}) E_{1\nu_1} + (\varepsilon'_{2s} + \frac{\chi_{2s}}{j\omega\varepsilon_o}) E_{2\nu_2} = 0$$

soit, en introduisant les constantes de temps τ_1 et τ_2 des deux substances :

$$\varepsilon'_{1s} (1 + \frac{1}{j\omega\tau_1}) E_{1\nu_1} + \varepsilon'_{2s} (1 + \frac{1}{j\omega\tau_2}) E_{2\nu_2} = 0$$

d'où l'on tire :

$$E_{1\nu_1} = - \frac{\varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s}} \left[\frac{1 + \frac{1}{j\omega\tau_2}}{1 + \frac{1}{j\omega\tau_1}} \right] E_{2\nu_2}$$

La densité superficielle de charges σ est donc finalement donnée à tout instant par :

$$\varepsilon_o \varepsilon'_{2s} \left[1 - \frac{1 + \frac{1}{j\omega\tau_2}}{1 + \frac{1}{j\omega\tau_1}} \right] E_{2\nu_2} = - \sigma$$

Pour que σ soit identiquement nul, il faut que :

$$\tau_1 = \tau_2$$

donc que les constantes de temps des deux milieux en présence dans le mélange soient égales. On obtient ainsi, de manière tout à fait générale, l'une des conditions non triviales de non-relaxation mises en évidence lors de l'analyse des formules de J.C. MAXWELL et K.W. WAGNER.

L'une des conditions d'existence de la relaxation, applicable à toute loi de mélange, est donc que les constantes de temps des deux constituants soient différentes :

$$\tau_1 \neq \tau_2$$

Ce résultat se comprend aisément. L'existence de la relaxation est liée à celle d'une densité superficielle de charges σ aux interfaces des deux substances composant le mélange ; cette densité superficielle de charges résulte de l'accumulation de charges mobiles aux interfaces, due à la différence des vitesses de transfert des charges dans chaque substance, donc à la différence des constantes de temps des deux substances. Si les deux constantes de temps sont égales, il ne se produit pas d'accumulation de charges aux interfaces, et le mélange ne présente pas de relaxation.

Il reste à examiner le cas des mélanges dont l'un des constituants est très conducteur, donc possède une constante de temps pratiquement nulle.

Le champ électrique est alors nul à l'intérieur de la substance à constante de temps nulle ; si par exemple $\tau_1 = 0$, la relation :

$$E_{1\nu_1} = - \frac{\varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s}} \left[\frac{1 + \frac{1}{j\,\omega\,\tau_2}}{1 + \frac{1}{j\,\omega\,\tau_1}} \right] E_{2\nu_2}$$

montre que $E_{1\nu_1} \equiv 0$ et donc que les lignes de champ ne pénètrent pas à l'intérieur de la substance 1. (Ce n'est que pour des fréquences infinies ($\omega \to \infty$) que $E_{1\nu_1}$ serait différent de zéro).

Les phénomènes électriques sont donc localisés uniquement dans la substance à constante de temps non nulle, et le mélange ne présente pas de relaxation d'ensemble.

On arrive ainsi à une conclusion identique à celle dégagée lors de l'analyse des formules de J.C. MAXWELL et K.W. WAGNER. Une autre condition d'existence de la relaxation, applicable à toute loi de mélange, est donc que l'un des deux constituants ne possède pas une constante de temps nulle :

$$\tau_1 \neq 0 \quad \text{et} \quad \tau_2 \neq 0$$

Pour terminer, il est bien évident que l'on n'observera pas de relaxation si $\phi = 0$ et si $\Phi = 1$ puisque dans chaque cas on a affaire à un mélange trivial constitué uniquement soit de la substance 2 soit de la substance 1 .

En résumé, quel que soit le type de mélange binaire de corps conducteurs considéré, il n'y a pas relaxation si l'une quelconque des cinq conditions suivantes est vérifiée :

$$\left.\begin{array}{l} \Phi = 0 \\ \Phi = 1 \end{array}\right\} \text{ Conditions triviales}$$

$$\tau_1 = \tau_2$$

$$\tau_1 = 0$$

$$\tau_2 = 0$$

En conséquence, il ne peut y avoir de relaxation que si les cinq conditions suivantes sont simultanément vérifiées :

$$\left.\begin{array}{l} \Phi \neq 0 \\ \Phi \neq 1 \end{array}\right\} \text{ Conditions triviales}$$

$$\tau_1 \neq \tau_2$$

$$\tau_1 \neq 0$$

$$\tau_2 \neq 0$$

II - ANALYSE DE LA FORMULE DE T. HANAI.

Plusieurs auteurs ont posé, sans y apporter de solution, le problème de l'existence de la relaxation dans le cas de la formule de T. HANAI.

Les considérations développées précédemment suffisent pour résoudre le problème, puisqu'elles sont valables quelle que soit la loi de mélange envisagée. Nous allons cependant montrer dans ce qui suit que l'on peut obtenir le même résultat directement à partir de la formule de T. HANAI.

a) Les conditions triviales :

Les deux conditions triviales sont évidemment vérifiées par la formule de T. HANAI puisque pour $\Phi = 0$ on a $\varepsilon^* = \varepsilon^*_2$ et que pour $\Phi = 1$ on a $\varepsilon^* = \varepsilon^*_1$.

b) La condition $\tau_1 = \tau_2$.

La vérification n'en est pas immédiate du fait que la permittivité complexe ε^* ne peut être commodément explicitée en fonction des permittivités complexes des deux constituants.

Toutefois, on trouve, dans le cas de constituants parfaitement isolants (τ_1 et τ_2 infinis), que la permittivité ε' du mélange est réelle, indépendante de la fréquence, et donnée par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'} \right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Elle s'identifie donc à la permittivité statique ε'_s du mélange.

De même, dans le cas de constituants très conducteurs (τ_1 et τ_2 nuls), le mélange est essentiellement conducteur, de conductivité χ, réelle et indépendante de la fréquence, donnée par :

$$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi} \right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

χ s'identifie donc à la conductivité stationnaire du mélange.

Pour effectuer la vérification dans le cas général, nous avons opéré comme suit, directement à partir de la formule générale de T. HANAI.

La relation :

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

fournit l'équation suivante, relative aux arguments de ses deux membres :

$$\text{Arg.} \left[\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} \right] = 0$$

Soit :

$$3 \text{ Arg } (\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2) - 3 \text{ Arg } (\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*) + \text{Arg } \varepsilon^* - \text{Arg } \varepsilon^*_2 = 0$$

On exprime ε^*_1 et ε^*_2, donnés par :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1s} + \frac{\chi_{1s}}{j \omega \varepsilon_o}$$

$$\varepsilon^*_2 = \varepsilon'_{2s} + \frac{\chi_{2s}}{j \omega \varepsilon_o}$$

sous la forme suivante :

$$\varepsilon^*_i = \rho_1 e^{- j \varphi_1}$$

avec :

$$\rho_1 = \sqrt{\varepsilon'^2_{1s} + \frac{\chi^2_{1s}}{\omega^2 \varepsilon_o^2}} = \varepsilon'_{1s} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2}}$$

$$\varphi_1 = \text{Arc tg}\left(\frac{\chi_{1s}}{\omega \varepsilon_o \varepsilon'_{1s}}\right) = \text{Arc tg}\left(\frac{1}{\omega \tau_1}\right)$$

$$\varepsilon^*_2 = \rho_2 e^{-j\varphi_2}$$

avec :

$$\rho_2 = \sqrt{\varepsilon'^2_{2s} + \frac{\chi^2_{2s}}{\omega^2 \varepsilon_o^2}} = \varepsilon'_{2s} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_2^2}}$$

$$\varphi_2 = \text{Arc tg}\left(\frac{\chi_{2s}}{\omega\varepsilon_o \varepsilon'_{2s}}\right) = \text{Arc tg}\left(\frac{1}{\omega\tau_2}\right)$$

De la même manière, on pose $\varepsilon^* = \rho\, e^{-j\varphi}$

avec :

$$\rho = \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$$

$$\varphi = \text{Arc tg}\,\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Les arguments φ_1 et φ_2 de ε^*_1 et ε^*_2 étant égaux puisque $\tau_1 = \tau_2$, on a :

$$2\varphi_1 + \varphi - 3\,\text{Arg}\,(\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*) = 0$$

Cette équation est satisfaite pour $\varphi = \varphi_1$, car on a alors l'identité :

$$3\varphi_1 - 3\varphi_1 = 0$$

On a donc finalement le système d'équations :

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$$

$$\left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 - \rho}\right)^3 \frac{\rho}{\rho_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

relatives aux arguments et aux modules des permittivités complexes.

En posant $\chi = \omega \varepsilon_o \varepsilon''$ (χ a la dimension d'une conductivité), la permittivité complexe du mélange, donnée par $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon'' = \rho\, e^{-j\varphi}$, peut se mettre sous la forme suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \frac{\chi}{j\,\omega\,\varepsilon_o} = \varepsilon' \left(1 + \frac{1}{j\,\omega\,\tau}\right)$$

en posant $\tau = \dfrac{\varepsilon_o\, \varepsilon'}{\chi}$ (τ a la dimension d'un temps)

Le module ρ et l'argument φ de ε^* sont donc donnés par :

$$\rho = \sqrt{\varepsilon'^2 + \frac{\chi^2}{\omega^2\, \varepsilon_o^2}} = \varepsilon' \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\, \tau^2}}$$

$$\varphi = \text{Arc tg} \left(\frac{\chi}{\omega\, \varepsilon_o\, \varepsilon'}\right) = \text{Arc tg} \left(\frac{1}{\omega\, \tau}\right)$$

Comme $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$, on a $\tau = \tau_1 = \tau_2$

L'équation relative aux modules fournit alors les deux relations suivantes :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'}\right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

$$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi}\right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

ε' et χ , donnés par ces deux relations, sont indépendants de la fréquence. On a en effet :

$$\frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'_{1s} - \varepsilon')^3} = \frac{\varepsilon'_{2s}}{(\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s})^3} \quad \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Le deuxième membre de cette équation ne dépendant pas de la pulsation du champ appliqué, on a :

$$\frac{\partial}{\partial \omega}\left[\frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'_{1s} - \varepsilon')^3}\right] \equiv 0$$

soit $$\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega}(\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon') \equiv 0$$

Comme ε'_{1s} et ε' sont positifs, cette identité implique que :

$$\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \equiv 0$$

On montrerait de même que :

$$\frac{\partial \chi}{\partial \omega} \equiv 0$$

La permittivité complexe ε^* est donc de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \frac{\chi}{j \omega \varepsilon_o}$$

ε' , indépendant de la fréquence, représentant la permittivité réelle du mélange, et χ indépendant de la fréquence, représentant sa conductivité.

ε' et χ donnés par les formules (14) et (14') s'identifient respectivement à la permittivité statique ε'_s et à la conductivité stationnaire χ_s du mélange qui ne présente donc pas de relaxation .

Une deuxième manière d'obtenir ce résultat est de procéder par intégration, à partir de la formule de K. W. WAGNER, en se plaçant dans le cas où les deux constituants ont même constante de temps.

Dans le cas où $\tau_1 = \tau_2$, la permittivité complexe ε^* d'une dispersion donnée par la formule de K. W. WAGNER s'écrit,quelle que soit la fréquence :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \frac{\chi}{j\,\omega\,\varepsilon_o} = \varepsilon' \left(1 + \frac{1}{j\,\omega\,\tau}\right)$$

avec ε' donné par la formule (7) et $\tau = \tau_1 = \tau_2$. Lors d'un processus d'accroissement de la fraction volumique ψ de la phase dispersée, l'équation différentielle reliant ε^* à ψ s'écrit :

$$\frac{\varepsilon^*_1 + 2\varepsilon^*}{3\varepsilon^*(\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*)}\, d\varepsilon^* = \frac{d\psi}{1-\psi}$$

Comme $\tau = \tau_1 = \tau_2$ cette équation différentielle devient :

$$\frac{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'}{3\varepsilon'(\varepsilon'_{1s} - \varepsilon')}\, d\varepsilon' = \frac{d\psi}{1-\psi}$$

et ε' est donné par la formule

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'}\right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

La permittivité réelle du mélange, indépendante de la fréquence,s'identifie donc à la permittivité statique ε'_s donnée par la formule (14).

Pour la conductivité, on opérerait de la même façon en écrivant la permittivité complexe donnée par la formule de K. W. WAGNER sous la

forme :

$$\varepsilon^* = \chi \left[\frac{1 + j\omega\tau}{j\omega\varepsilon_o} \right]$$

L'équation différentielle reliant ε^* à ψ devient alors :

$$\frac{\chi_{1s} + 2\chi}{3\chi(\chi_{1s} - \chi)} \, d\chi = \frac{d\psi}{1 - \psi}$$

et χ est donné par :

$$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi} \right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

La conductivité du mélange, indépendante de la fréquence, s'identifie donc à la conductivité stationnaire χ_s donnée par l'équation (14')

Pour confirmer les démonstrations précédentes, nous avons procédé à une analyse numérique de la formule de T. HANAI en nous plaçant dans le cas où les deux constituants ont même constante de temps :

$$\tau_1 = \tau_2$$

Nous avons effectué, sur une large bande de fréquences, le calcul de la permittivité complexe ε^* donnée par la formule de T. HANAI pour neuf valeurs différentes de Φ couvrant de 0,1 en 0,1 l'intervalle $[0,1 ; 0,9]$ et pour quatre couples $(\varepsilon^*_1 , \varepsilon^*_2)$:

1° cas	$\varepsilon'_{1s} = 100$	$\chi_{1s} = 10^{-4}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$	$\varepsilon'_{2s} = 2,5$	$\chi_{2s} = 2,5.10^{-6}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$
2° cas	$\varepsilon'_{1s} = 2,5$	$\chi_{1s} = 2,5.10^{-6}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$	$\varepsilon'_{2s} = 100$	$\chi_{2s} = 10^{-4}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$
3° cas	$\varepsilon'_{1s} = 100$	$\chi_{1s} = 10^{-4}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$	$\varepsilon'_{2s} = 50$	$\chi_{2s} = 5.10^{-5}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$
4° cas	$\varepsilon'_{1s} = 50$	$\chi_{1s} = 5.10^{-5}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$	$\varepsilon'_{2s} = 100$	$\chi_{2s} = 10^{-4}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$

TABLEAU 1

	Φ	0, 10	0, 20	0, 30	0, 40	0, 50	0, 60	0, 70	0, 80	0, 90
	$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1, 37	1, 95	2, 92	4, 63	8, 00	15, 63	37, 04	125	1000
1er cas	ε'	3, 34	4, 58	6, 44	9, 31	13, 81	20, 88	31, 75	47, 84	70, 35
	$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'}\right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}}$	1, 37	1, 95	2, 91	4, 63	7, 99	15, 63	37, 03	124, 98	1000,60
	$10^6 . \chi(\Omega^{-1}.m^{-1})$	3, 34	4, 58	6, 44	9, 31	13, 81	20, 88	31, 75	47, 84	70, 34
	$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi}\right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}}$	1, 37	1, 95	2, 91	4, 63	7, 99	15, 63	37, 03	124, 98	1000,46
2ème cas	ε'	85, 92	72, 61	60, 09	48, 45	37, 73	28, 02	19, 45	12, 16	6, 40
	$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'}\right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}}$	1, 37	1, 95	2, 92	4, 63	8, 00	15, 63	37, 02	125, 03	1000
	$10^6 . \chi(\Omega^{-1}.m^{-1})$	85, 92	72, 61	60, 09	48, 45	37, 72	28, 02	19, 45	12, 16	6, 60
	$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi}\right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}}$	1, 37	1, 95	2, 92	4, 63	8, 00	15, 63	37, 02	125, 03	1000
3ème cas	ε'	53, 07	57, 98	62, 33	66, 94	71, 80	76, 91	82, 29	87, 93	93, 83
	$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'}\right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}}$	1, 37	1, 95	2, 92	4, 63	8, 00	15, 62	37, 04	125, 01	998, 68
	$10^6 . \chi(\Omega^{-1}.m^{-1})$	53, 87	57, 98	62, 33	66, 94	71, 80	76, 91	82, 29	87, 93	93, 83
	$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi}\right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}}$	1, 37	1, 95	2, 92	4, 63	8, 00	15, 62	37, 04	125, 01	998, 68
4ème cas	ε'	94, 10	88, 39	82, 88	77, 56	72, 45	67, 55	62, 85	58, 36	54, 07
	$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'}\right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}}$	1, 37	1, 95	2, 91	4, 63	8, 00	15, 62	37, 03	124, 86	1002,50
	$10^6 . \chi(\Omega^{-1}.m^{-1})$	94, 37	88, 39	82, 84	77, 56	72, 45	67, 55	62, 85	58, 36	54, 07
	$\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi}\right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}}$	1, 35	1, 95	2, 92	4, 63	8, 00	15, 62	37, 03	124, 86	1002,50

Les résultats de l'analyse numérique montrent que la permittivité complexe ε^* du mélange est de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \frac{\chi}{j\,\omega\,\varepsilon_o}$$

avec ε' et χ indépendants de la fréquence, et cela quels que soient la valeur de Φ et le couple $(\varepsilon^*_1\ ,\ \varepsilon^*_2)$ considéré.

Dans le tableau n° 1 sont consignées les valeurs de ε' et χ en fonction de Φ, pour les quatre cas envisagés.

La comparaison des valeurs de $\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'}\right)^3 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{2s}}$ et de $\frac{1}{(1-\Phi)^3}$ d'une part, de $\left(\frac{\chi_{1s} - \chi_{2s}}{\chi_{1s} - \chi}\right)^3 \frac{\chi}{\chi_{2s}}$ et de $\frac{1}{(1-\Phi)^3}$ d'autre part, montre que ε' et χ, indépendants de la fréquence, s'identifient respectivement à la permittivité statique ε'_s et à la conductivité stationnaire χ_s du mélange, données par les formules (14) et (14'). Le mélange ne présente donc pas de relaxation et sa constante de temps τ est égale aux constantes de temps τ_1 et τ_2 des deux constituants.

c) La condition $\tau_1 = 0$ (avec $\tau_2 \neq 0$).

Elle correspond au cas d'une dispersion d'un corps très conducteur au sein d'une substance peu conductrice.

La substance dispersée étant très conductrice, sa permittivité complexe ε^*_1 s'identifie à la partie imaginaire $\chi_{1s}/j\,\omega\varepsilon_o$ dont le module est très grand devant le module de ε^*_2 et celui de ε^*. La formule de T. HANAI devient alors :

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*_2 \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

En séparant les parties réelles et imaginaires, on obtient les deux relations :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{2s} \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\chi_{2s}}{\omega \varepsilon_o} \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

Le produit $\omega \varepsilon_o \varepsilon''$ étant indépendant de la fréquence, on le pose égal à χ, qui sera défini comme la conductivité du mélange.

La permittivité du système, indépendante de la fréquence, s'identifie à la permittivité statique ε_ℓ, la conductivité χ s'identifiant à la conductivité stationnaire χ_ℓ ; le mélange ne présente donc pas de relaxation.

d) La condition $\tau_2 \sim 0$ (avec $\tau_1 \neq 0$).

Il s'agit alors d'une dispersion d'un corps peu conducteur au sein d'une substance très conductrice.

La substance continue étant très conductrice, le module de sa permittivité complexe ε^*_2 et le module de la permittivité complexe ε^* du mélange sont très grands devant celui de la permittivité complexe ε^*_1 de la phase dispersée.

La formule de T. HANAI devient alors :

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*_2 (1-\Phi)^{3/2}$$

En séparant parties réelles et parties imaginaires, on obtient les deux relations :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{2s} (1-\Phi)^{3/2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\chi_{2s}}{\omega \varepsilon_o} (1-\Phi)^{3/2}$$

Le produit $\omega \varepsilon_o \varepsilon''$ étant indépendant de la fréquence, on le pose égal à χ , qui sera défini comme la conductivité du mélange.

La permittivité du mélange, indépendante de la fréquence, s'identifie donc à la permittivité statique ε_ℓ , la conductivité s'identifiant à la conductivité stationnaire χ_ℓ ; le mélange ne présente donc pas de relaxation.

e) Conclusions.

L'analyse qui précède montre que la formule de T. HANAI vérifie bien les mêmes conditions de non-relaxation que les formules de J.C. MAXWELL et K.W. WAGNER. Rappelons que ces cinq conditions sont indépendantes de tout modèle, et donc qu'elles sont vérifiées par toutes les lois de mélange.

III - EXEMPLE DE NON-RELAXATION : PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS DE MERCURE.

a) Objet de cette étude.

Ainsi que nous venons de le voir, on ne peut observer de relaxation sur un mélange dont l'un des constituants est très conducteur.

Il nous a donc paru intéressant d'essayer de donner une confirmation expérimentale à ce résultat, en étudiant les propriétés diélectriques d'émulsions de particules métalliques au sein d'un milieu non conducteur et non polaire.

Notre choix s'est porté sur les émulsions de mercure au sein d'un mélange de lanoline et de vaseline car il est possible de réaliser ainsi des "dispersions sphériques" auxquelles on peut appliquer la formule de T. HANAI.

Nous n'avons fait ainsi que reprendre les travaux de R. GUILLIEN relatifs aux propriétés diélectriques des émulsions de mercure dans de l'huile de graissage ou de l'huile de ricin.

TABLEAU 2

1° série

ν \ Φ	0	0, 037	0, 080	0, 116	0, 136	0, 172	0, 185	0, 213	0, 231	0, 263
20 KHz	2, 80	3, 14	3, 56	4, 09	4, 35	4, 94	5, 12	5, 77	6, 13	6, 94
50 KHz	2, 79	3, 11	3, 54	4, 06	4, 31	4, 91	5, 10	5, 74	6, 08	6, 90
100 KHz	2, 76	3, 09	3, 51	4, 04	4, 29	4, 87	5, 05	5, 70	6, 04	6, 86
200 KHz	2, 74	3, 07	3, 49	4, 01	4, 26	4, 83	5, 02	5, 65	5, 99	6, 81
300 KHz	2, 72	3, 06	3, 46	3, 98	4, 23	4, 81	4, 99	5, 62	5, 96	6, 77
500 KHz	2, 68	3, 02	3, 42	3, 93	4, 18	4, 75	4, 92	5, 56	5, 89	6, 69
700 KHz	2, 67	2, 99	3, 39	3, 89	4, 14	4, 72	4, 88	5, 51	5, 83	6, 62
1 MHz	2, 64	2, 96	3, 34	3, 85	4, 10	4, 68	4, 83	5, 44	5, 78	6, 59

2° série

ν \ Φ	0	0, 016	0, 057	0, 100	0, 154	0, 247	0, 295
20 KHz	2, 99	3, 09	3, 60	4, 11	5, 00	7, 00	8, 44
50 KHz	2, 97	3, 08	3, 58	4, 08	4, 98	6, 95	8, 39
100 KHz	2, 94	3, 05	3, 56	4, 04	4, 93	6, 91	8, 34
200 KHz	2, 92	3, 02	3, 52	4, 02	4, 20	6, 86	8, 26
300 KHz	2, 90	3, 00	3, 50	3, 99	4, 86	6, 83	8, 22
500 KHz	2, 89	2, 97	3, 46	3, 96	4, 82	6, 74	8, 11
700 KHz	2, 85	2, 95	3, 44	3, 92	4, 77	6, 70	8, 07
1 MHz	2, 84	2, 89	3, 40	3, 89	4, 72	6, 62	7, 99

b) Résultats expérimentaux.

Nous avons étudié le comportement diélectrique d'émulsions de mercure dans un mélange de lanoline et d'huile de vaseline à la température de 20°C sur la gamme de fréquences 20 KHz - 1 MHz.

Nous avons opéré avec deux mélanges émulsionnants différents (proportions en lanoline différentes) de manière à avoir deux supports émulsionnants dont les permittivités soient différentes.

Sur la gamme de fréquences explorée, la permittivité des émulsions de mercure est caractérisée par de faibles valeurs de ε'' ; on observe d'autre part une variation faible mais régulière de ε' en fonction de la fréquence (Tableau n° 2) : ce phénomène est dû à la variation en fonction de la fréquence de la permittivité du support émulsionnant (Tableau 2).

Il convient de noter ici que R. GUILLIEN, étudiant les propriétés diélectriques d'émulsions de mercure dans de l'huile, avait signalé que leur absorption est très faible, et indépendante de la fréquence.

c) Confrontation des résultats expérimentaux et de la formule de T. HANAI.

Dans le cas de dispersions de sphérules métalliques au sein d'un milieu non conducteur, la formule de T. HANAI permet de prévoir que leur permittivité est réelle et donnée par :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

quelle que soit la fréquence.

Pour vérifier cette loi nous avons tracé $\varepsilon' = f\left[\frac{1}{(1 - \Phi)^3}\right]$

L'examen de la figure n° 1 montre que ces graphes sont bien des droites dont l'ordonnée pour $\Phi = 0$ est égale à ε'_2 ; de plus, il faut vérifier que la pente de ces droites est égale à ε'_2.

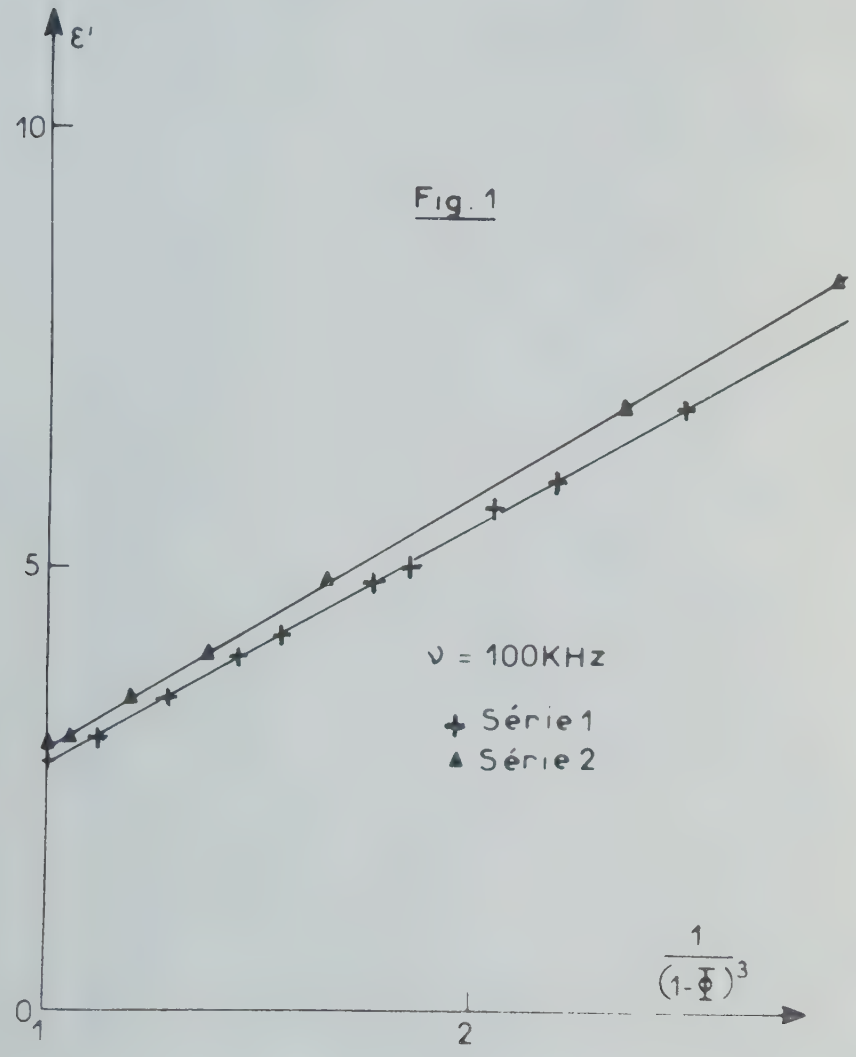

ε'
10
5
0
1
2
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$
ν = 100KHz
+ Série 1
▲ Série 2

Fig. 1

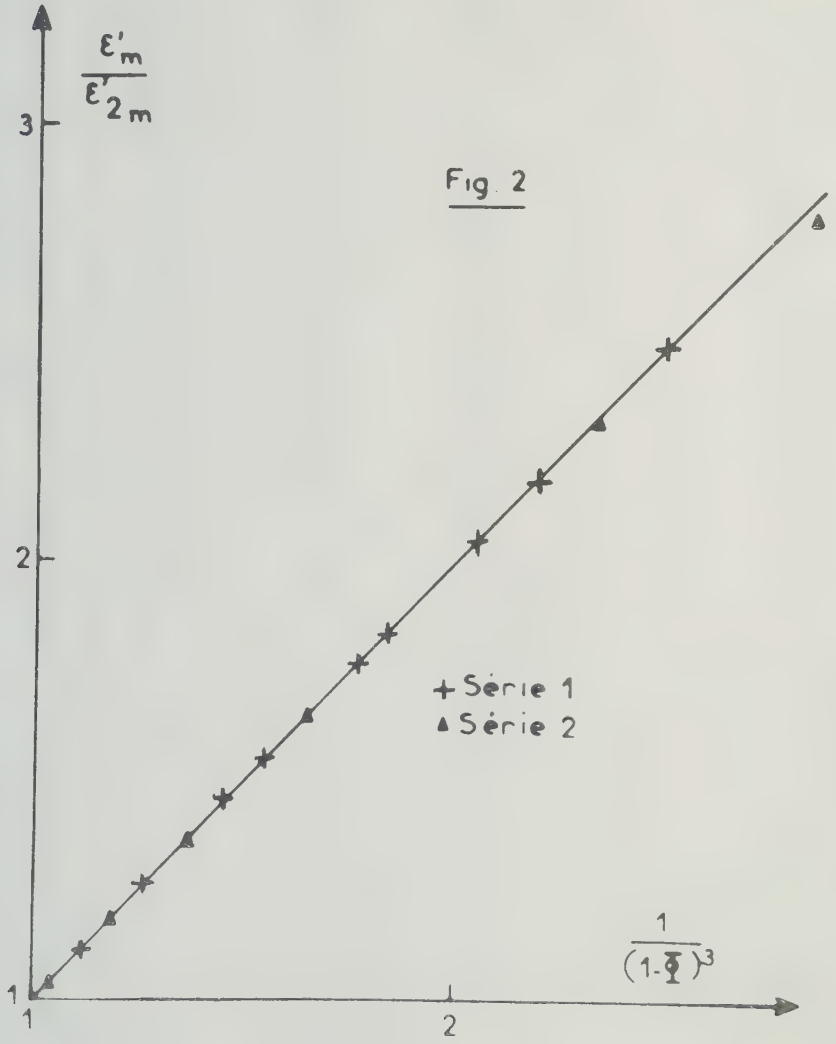

$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'_{2m}}$
3
2
1
1
2
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$
+ Série 1
▲ Série 2

Fig. 2

Le tableau n° 3 donne les valeurs de ε'_2 mesurées et celles déterminées à partir des droites par extrapolation pour $\Phi = 0$ et celles obtenues à partir de la mesure de leur pente.

TABLEAU 3

	ν	20 KHz	50 KHz	100 KHz	200 KHz	300 KHz	500 KHz	700 KHz	1 MHz
1° série	ε'_2 mesuré	2, 80	2, 79	2, 76	2, 74	2, 72	2, 68	2, 67	2, 64
	ε'_2 extrapolé pour $\Phi = 0$	2, 80	2, 79	2, 76	2, 74	2, 72	2, 68	2, 65	2, 64
	ε'_2 calculé par mesure de la pente	2, 76	2, 77	2, 76	2, 74	2, 72	2, 65	2, 65	2, 64
2° série	ε'_2 mesuré	2, 99	2, 97	2, 94	2, 92	2, 90	2, 89	2, 85	2, 84
	ε'_2 extrapolé pour $\Phi = 0$	2, 98	2, 95	2, 92	2, 90	2, 88	2, 88	2, 83	2, 83
	ε'_2 calculé par mesure de la pente	2, 98	2, 97	2, 94	2, 92	2, 90	2, 89	2, 85	2, 84

On voit que l'accord est bon ; les valeurs de ε'_2 correspondant aux différentes déterminations ne diffèrent pas entre elles de plus de 1 % .

La formule $\varepsilon' = \varepsilon'_2 \dfrac{1}{(1-\Phi)^3}$ étant vérifiée quelle que soit la fréquence, on peut tracer les différentes droites en coordonnées réduites, en portant $\varepsilon' / \varepsilon'_2$ en fonction de $1/(1-\Phi)^3$, ce qui permet de réunir tous les résultats sur un même graphique. Les valeurs moyennes du rapport $\dfrac{\varepsilon'}{\varepsilon'_2}$ sont consignées en fonction des valeurs de $\dfrac{1}{(1-\Phi)^3}$ dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 4

$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	1, 05	1, 12	1, 19	1, 28	1, 37	1, 45	1, 55	1, 65	1, 76	1, 85	2, 05	2, 20	2, 35	2, 50	2, 86
$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'_{2m}}$	1	1, 03	1, 12	1, 20	1, 27	1, 37	1, 46	1, 55	1, 67	1, 77	1, 83	2, 06	2, 19	2, 34	2, 49	2, 83

Si l'on porte sur un graphique les valeurs de $\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'_{2m}}$ en fonction des valeurs de $\frac{1}{(1-\Phi)^3}$, les points se répartissent sur la première bissectrice, qui est la courbe théorique, avec une très faible dispersion (Fig. 2).

d) Conclusions.

Le comportement diélectrique des émulsions de mercure dans un mélange de lanoline et d'huile de vaseline est conforme aux prévisions de la formule de T. HANAI : ces émulsions ne présentent pas de relaxation, et leur permittivité est donnée en fonction de la permittivité du support émulsionnant par :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_2 \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

E) CONCLUSIONS - PRESENTATION DE LA SUITE DU TRAVAIL.

L'analyse des données de la littérature concernant les émulsions montre que la formule de T. HANAI rend compte de certaines de leurs propriétés électriques : conductivité stationnaire, permittivités limites en basses fréquences et en hautes fréquences.

Ces propriétés concernent uniquement les extrêmités de la bande de la relaxation que présentent généralement les émulsions. Aucune correspondance n'a été établie par les auteurs entre la relaxation elle-même et la formule générale.

Nous nous sommes donc attachés à combler cette lacune et nous nous sommes tout d'abord intéressés aux conditions d'existence d'une relaxation dans le cas d'un mélange binaire de corps conducteurs obéissant à la formule de T. HANAI.

Nous avons montré, de manière tout à fait générale, qu'un mélange binaire de corps conducteurs ne peut présenter de relaxation que si certaines conditions sont vérifiées ; il faut en particulier que les constantes de temps des deux substances soient différentes. Après avoir vérifié ces différentes conditions dans le cas de la formule de T. HANAI, nous avons donné, avec l'étude des émulsions de mercure, un exemple de mélange ne présentant pas de relaxation.

Il reste maintenant à déterminer les caractéristiques de la relaxation présentée par les émulsions, et à les relier aux propriétés diélectriques des substances composantes.

Dans ce qui suit nous examinerons les différents cas énoncés ci-dessous :

- la phase dispersée présente une absorption par conduction, la phase continue ne présentant aucune absorption.

- la phase dispersée présente une absorption dipolaire DEBYE, la phase continue ne présentant aucune absorption.

- la phase dispersée présente à la fois une absorption par conduction et une absorption dipolaire DEBYE, la phase continue ne présentant aucune absorption.

CHAPITRE III

ANALYSE NUMERIQUE DE LA FORMULE DE T. HANAI, ET CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE :

- *Analyse numérique de la formule de T. HANAI*

DEUXIÈME PARTIE :

- *Résultats expérimentaux relatifs aux émulsions d'eau et aux émulsions de solutions salines aqueuses.*

CONCLUSIONS

I N T R O D U C T I O N

A) POSITION DU PROBLEME.

B) LES METHODES EMPLOYEES :

I. Analyse numérique de la formule de T. HANAI.

II. Etude expérimentale des émulsions à phase aqueuse dispersée : les techniques employées.

A) POSITION DU PROBLEME.

L'analyse théorique des lois de mélange à laquelle nous avons procédé montre que la formule de T. HANAI est susceptible de rendre compte des propriétés diélectriques des émulsions, quelle que soit la fraction volumique de la phase dispersée.

Cela est corroboré par les travaux expérimentaux de différents auteurs qui montrent que les permittivités limites d'une émulsion aux hautes fréquences et aux basses fréquences sont données par des lois limites tirées de la relation générale de T. HANAI.

Cependant ces travaux n'établissent aucune relation entre la formule générale de T. HANAI et la relaxation observée sur les émulsions. En d'autres termes, les auteurs se sont contentés de procéder à une vérification de la formule de T. HANAI aux extrêmités du domaine de relaxation (lorsque la permittivité d'une émulsion est réelle), sans se préoccuper d'une vérification générale dans tout le plan complexe (ε' , ε'').

Nous nous sommes donc proposés de combler cette lacune en procédant à une analyse approfondie de la formule de T. HANAI, tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental.

Ainsi posé, le problème à résoudre est très vaste ; aussi, compte tenu de l'orientation générale des travaux du laboratoire, nous sommes-nous limités à l'étude des émulsions à phase dispersée absorbante (par conduction ou par A. D. D.) et à phase continue non absorbante. Nous nous sommes donc proposés de résoudre les problèmes suivants :

- Caractéristiques de la relaxation présentée par les émulsions obéissant à la loi de T. HANAI, dans le cas où la phase dispersée est conductrice, la phase continue ne présentant pas d'absorption.

- Caractéristiques de la relaxation présentée par des émulsions obéissant à la loi de T. HANAI, dans le cas où la phase dispersée présente une absorption dipolaire DEBYE, la phase continue ne présentant pas d'absorption.

- Caractéristiques de la relaxation présentée par des émulsions obéissant à la loi de T. HANAI, dans le cas où la phase dispersée présente une absorption dipolaire DEBYE et une absorption par conduction, la phase continue ne présentant pas d'absorption.

Ces cas correspondent en effet à des problèmes concrets qui se posent lors de l'étude des propriétés diélectriques des émulsions à phase aqueuse dispersée.

L'étude des émulsions peut être un moyen commode d'obtenir des informations sur la phase dispersée ; à condition de pouvoir établir un lien entre les propriétés diélectriques aux basses fréquences d'une émulsion et l'absorption par conduction de la phase dispersée, on pourra étudier la conductivité de l'eau surfondue ou de solutions salines aqueuses surfondues ou sursaturées en étudiant les propriétés diélectriques de l'émulsion correspondante, ce qui est difficile à faire sur des échantillons ordinaires.

De même, l'étude des propriétés diélectriques d'une émulsion de glace obtenue par rupture de surfusion d'une émulsion d'eau peut permettre d'obtenir des renseignements sur les propriétés diélectriques de la glace obtenue par rupture de surfusion.

On voit donc qu'il s'agit là d'une technique d'étude très intéressante qui, utilisée en laboratoire, a déjà permis d'obtenir des informations sur les propriétés des liquides surfondus et des solides obtenus par rupture d'état métastable.

B) LES METHODES EMPLOYEES.

Pour résoudre les différents problèmes énoncés précédemment, il convient de procéder à une analyse théorique de la formule de T. HANAI et de confronter les résultats ainsi obtenus aux résultats expérimentaux.

Cependant une difficulté se présente en ce qui concerne l'analyse théorique, car la permittivité complexe d'une émulsion déduite de la formule de T. HANAI est donnée par une équation du troisième degré en variables complexes, et ne peut donc être explicitée commodément.

Nous avons tourné cette difficulté en procédant à une analyse numérique de la formule de T. HANAI dans chacun des cas mentionnés, les résultats numériques obtenus étant ensuite confrontés aux résultats expérimentaux.

I . ANALYSE NUMERIQUE DE LA FORMULE DE T. HANAI.

La permittivité complexe ε^* d'une émulsion donnée par la formule de T. HANAI est une fonction de deux variables complexes, les permittivités complexes ε^*_1 et ε^*_2 des deux phases, et d'un paramètre réel, Φ , fraction volumique de la phase dispersée.

Si ε^*_1 et ε^*_2 sont des fonctions de la fréquence ν du champ appliqué, ε^* est également fonction de ν par l'intermédiaire de ε^*_1 et ε^*_2. Pour obtenir l'expression de ε^* en fonction de ν , on opére de la manière suivante.

On considère la formule de T. HANAI comme une transformation H dans le plan complexe qui associe au couple de points représentatifs de ε^*_1 et ε^*_2 un point représentatif de la permittivité ε^* de l'émulsion , Φ étant donné ; $\varepsilon^* = \left(H \left[\varepsilon^*_1 , \varepsilon^*_2 \right] \right)_{(\Phi)}$.

ε^*_1 et ε^*_2 étant des fonctions de la fréquence ν du champ appliqué, leurs points représentatifs décrivent dans le plan complexe deux courbes paramétrées par ν. Le point représentatif de ε^* va donc décrire dans le plan complexe une courbe paramétrée par ν, et l'analyse de cette courbe permettra d'obtenir la fonction $\varepsilon^*(\nu)$.

Une difficulté semble se présenter du fait que la transformation H est multivoque ; en effet, Φ étant donné, à un couple $[\varepsilon^*_1 ; \varepsilon^*_2]$ correspondent trois valeurs possibles de ε^*, puisque la relation de définition de H est du troisième degré en ε^*.

Pour distinguer la solution ayant un sens physique on se sert des critères suivants. La permittivité complexe de l'émulsion étant donnée par $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\ \varepsilon''$ on doit avoir $\varepsilon' > 0$ et $\varepsilon'' > 0$. Dans le cas où ces deux critères se révèlent insuffisants, on se sert d'un critère de continuité : en effet, pour les grandes valeurs de la fréquence ν, la permittivité de l'émulsion doit être réelle, les permittivités composantes ε^*_1 et ε^*_2 étant réelles ; la solution physique est donc celle qui, répondant aux deux critères, $\varepsilon' > 0$ et $\varepsilon'' > 0$, tend vers une valeur réelle lorsque la fréquence ν tend vers l'infini.

Pour tous les cas que nous avons envisagés, ces trois critères se sont révélés suffisants pour nous permettre d'éliminer les deux solutions dépourvues de signification physique.

En pratique, nous avons opéré suivant la méthode indiquée ci-après.

On résoud l'équation en ε^* tirée de la formule de T. HANAI au moyen d'une calculatrice numérique (I. B. M. 7044), à laquelle on fournit des valeurs numériques de $\varepsilon^*_1(\nu)$ et $\varepsilon^*_2(\nu)$ couvrant toute une gamme de fréquences, et des valeurs du paramètre Φ couvrant l'intervalle $]0, 1[$.

Pour chaque valeur de Φ, on obtient la valeur numérique de la solution physique ε^* correspondant à chaque valeur de la fréquence ν ; on peut donc construire point par point les différentes courbes représentant les variations de ε^* en fonction de la fréquence ν, et correspondant aux différentes valeurs de Φ.

On peut également construire, pour chaque fréquence ν, la courbe représentant les variations de ε^* en fonction de Φ.

On obtient ainsi un second réseau de courbes qui est complémentaire du premier.

II . ETUDE EXPERIMENTALE DES EMULSIONS A PHASE AQUEUSE DISPERSEE : LES TECHNIQUES EMPLOYEES.

Il convient tout d'abord de souligner que les résultats expérimentaux rapportés dans ce chapitre ne sont pas tirés d'expériences réalisées uniquement en vue de la vérification de la formule de T. HANAI mais font partie de l'ensemble des résultats obtenus au laboratoire, relatifs à l'étude de la structure des liquides.

Rappelons en effet qu'il est facile d'obtenir des phases liquides métastables en les dispersant sous forme de gouttelettes au sein d'une émulsion. Les ruptures d'états métastables peuvent être ainsi aisément étudiées suivant différentes méthodes, l'émulsion fournissant une réponse statistique qui renseigne sur les conditions de rupture.

Initialement, l'étude des propriétés diélectriques des émulsions fut utilisée, tant en basses fréquences qu'en hautes fréquences, comme un moyen commode de détecter le changement d'état dû à la rupture de surfusion de la phase dispersée.

Par la suite, il est apparu que les émulsions à phase aqueuse dispersée présentent des propriétés diélectriques intéressantes, tant avant qu'après la rupture de l'état de surfusion ; une étude générale a donc été entreprise au laboratoire, à laquelle se sont consacrés un certain nombre de chercheurs utilisant différentes techniques que nous allons mentionner.

a) Obtention et conditionnement des émulsions.

Les émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses sont obtenues en dispersant au sein d'un support émulsionnant convenable un volume donné de phase aqueuse.

Le support émulsionnant est, soit un mélange de lanoline et d'huile de vaseline, soit un mélange d'huiles de silicones, pour les mesures effectuées en basses fréquences. Pour les mesures effectuées en hautes fréquences, le support émulsionnant est constitué généralement de lanoline pure.

Dans tous les cas, l'expérience montre que la permittivité complexe ε^*_2 du support émulsionnant est pratiquement assimilable à sa partie réelle ε'_2 car l'absorption est négligeable. ε'_2, de l'ordre de 2,4, est fonction de la fréquence, surtout dans le domaine des basses fréquences, et nous verrons qu'il faut en tenir compte dans certains calculs. (ε'_2 varie de 2,5 en basses fréquences à 2,3 en hautes fréquences pour un mélange lanoline-huile de vaseline).

Les échantillons sont préparés par pesée, la densité de l'émulsionnant étant déterminée à 20°C par la méthode du picnomètre : on peut ainsi déterminer la fraction volumique Φ de la phase dispersée à 3% près.

Les émulsions sont obtenues par mixage à la température ambiante (20°C environ) dans des récipients en verre, le temps de mixage, la vitesse de rotation du couteau et le volume de l'échantillon étant toujours les mêmes.

On obtient ainsi des émulsions homogènes, un examen au microscope révélant une répartition granulométrique assez sélective des sphérules de phase dispersée (diamètre plus probable égal à 3 μ).

Les émulsions de glace sont obtenues à partir d'émulsions d'eau préparées suivant la technique indiquée précédemment. On introduit à la température ambiante l'échantillon dans la cellule de mesure que l'on refroidit ensuite jusqu'à ce que la rupture de surfusion se produise. La température à laquelle se produit la congélation est repérée soit par analyse thermique différentielle, soit par analyse d'impédance.

Pour les expériences que nous rapportons dans le présent travail, la température de congélation est voisine de -39°C.

En ce qui concerne les émulsions de mercure mentionnées au chapitre II, leur préparation s'effectue suivant la même technique que celle utilisée pour les émulsions à phase aqueuse dispersée.

Le support émulsionnant employé est un mélange de lanoline et de vaseline suffisamment visqueux pour que l'émulsion soit stable.

L'émulsion à étudier est introduite à température ambiante dans une cellule de mesure constituée soit d'un condensateur à influence totale pour les mesures en basses fréquences soit d'une cellule coaxiale ou d'un bout de guide court-circuité pour les mesures en hautes fréquences.

La cellule de mesure est ensuite placée dans un thermostat qui permet d'effectuer soit des paliers, soit des variations continues de température ; sur un palier, la stabilisation en température est faite au demi-degré près.

Un certain nombre de précautions ont été prises afin d'empêcher des phénomènes gênants de se produire, tels que le givrage des cellules, ou la condensation de vapeur d'eau à l'intérieur des éléments de guide d'ondes.

b) Les méthodes et les dispositifs de mesure.

L'étude du comportement diélectrique d'une émulsion se ramène à celle de sa permittivité relative complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ en fonction de la fréquence à température fixe, ou en fonction de la température à fréquence fixe.

b_1) Mesures en basses fréquences :

Les valeurs de ε' et ε'' sont déduites de la variation de l'admittance de la cellule de mesure, lorsque celle ci est vide, et lorsqu'elle contient l'émulsion.

Le dispositif de mesure comprend deux ensembles de mesures de capacités à pont de SCHERING, qui permettent de couvrir pratiquement sans interruption le domaine de fréquences 100 Hz - 3 MHz (Ponts G.R. 716C et 716 Cs1).

La méthode de mesure adoptée est une méthode par substitution, qui permet l'élimination des capacités parasites.

Dans les conditions expérimentales imposées, les incertitudes sur ε' et sur ε'' sont :

$$\Delta\varepsilon' \leqslant 0,06 \qquad \text{et} \qquad \Delta\varepsilon'' \leqslant 0,01$$

Il convient de remarquer que les incertitudes relatives sur ε'

et ε'' sont du même ordre de grandeur, car ε' est en moyenne de l'ordre de 6 et ε'' de l'ordre de 1 .

b_2) Mesures en hautes fréquences :

Parmi les nombreuses méthodes connues pour mesurer la permittivité complexe en hyperfréquences, la "méthode du court-circuit" s'est révélée la plus pratique et la mieux adaptée aux mesures à effectuer.

La détermination de la permittivité complexe de l'émulsion, déduite des mesures du T.O.S. et de la position du minimum, est facilitée par l'utilisation des abaques de A. LEBRUN ou des abaques de G. DELBOS et C. DEMAU.

Les bancs de mesure utilisés pour cette étude comportent essentiellement les éléments suivants :

- Un oscillateur hyperfréquence et son alimentation stabilisée.
- Un atténuateur coaxial variable.
- Un ondemètre.
- Une ligne de mesure (coaxiale ou guide d'ondes rectangulaire).
- Un court-circuit ou une cellule de mesure emplie de l'échantillon à étudier.
- Les éléments assurant la fonction de détection (sonde à cristal détecteur et indicateur de T.O.S. essentiellement).

Compte tenu des incertitudes provenant de la méthode de mesure, l'incertitude relative sur ε' , partie réelle de la permittivité complexe des émulsions, est estimée à 2,5 % ; ε'' , partie imaginaire de la permittivité complexe de l'émulsion, est moins bien connu , l'incertitude relative ne dépassant cependant pas 12 % .

PREMIERE PARTIE

ANALYSE NUMERIQUE DE LA FORMULE DE T. HANAI

A) INTRODUCTION.

B) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNIQUEMENT UNE ABSORPTION PAR CONDUCTION.

C) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNIQUEMENT UNE ABSORPTION DIPOLAIRE DEBYE.

D) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNE DOUBLE ABSORPTION, PAR CONDUCTION ET DIPOLAIRE DEBYE, LES DEUX DOMAINES D'ABSORPTION ETANT DISJOINTS.

E) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNE DOUBLE ABSORPTION, PAR CONDUCTION ET DIPOLAIRE DEBYE, LES DEUX DOMAINES D'ABSORPTION SE RECOUVRANT.

F) CONCLUSIONS.

A) INTRODUCTION.

Ainsi qu'il l'a été dit dans l'introduction à ce chapitre, nous nous sommes proposés d'effectuer l'analyse numérique de la formule de T. HANAI pour des systèmes binaires à phase dispersée absorbante et à phase continue non absorbante.

Cette particularisation, qui ne nuit pas à la généralité des résultats obtenus, permet d'effectuer une comparaison directe des résultats de l'analyse numérique et des résultats expérimentaux relatifs aux émulsions à phase aqueuse dispersée au sein d'un support non conducteur et très peu polaire.

En conséquence, la permittivité complexe ε^* d'une émulsion est considérée comme la transformée par H de la permittivité complexe ε^*_1 de la phase dispersée, la permittivité du support émulsionnant étant alors un paramètre réel indépendant de la fréquence ν ; on a donc :

$$\varepsilon^*(\nu) = \left(H \left[\varepsilon^*_1 (\nu) \right] \right)_{(\Phi, \varepsilon'_2)}$$

Nous avons donc effectué l'analyse numérique en prenant comme valeurs de ε^*_1 les valeurs relatives à des phases aqueuses (eau liquide, solutions salines aqueuses, glace et glace dopée).

L'analyse numérique de la formule de T. HANAI nous ayant permis de mettre en évidence l'existence d'une relaxation, nous avons poussé l'investigation en étudiant l'influence de la température sur cette relaxation ; nous avons ainsi pu établir une correspondance entre l'énergie d'activation de l'absorption de la phase dispersée et l'énergie d'activation de relaxation des émulsions.

Toutes les données relatives aux propriétés diélectriques de la phase dispersée sont tirées de la littérature, les références étant indiquées dans chaque cas envisagé.

La permittivité ε'_2 de la phase continue a été prise réelle et égale à 2,5 , en accord avec l'expérience ; pour simplifier, nous n'avons pas tenu compte d'une éventuelle variation de ε'_2 avec la fréquence.

Pour l'homogénéité de la présentation, tous les résultats de l'analyse numérique sont donnés avec un degré d'approximation identique au degré d'incertitude sur les résultats expérimentaux.

B) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNIQUEMENT UNE ABSORPTION PAR CONDUCTION

Pour mener à bien cette étude, nous avons résolu l'équation de T. HANAI :

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*}\right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

en calculant $\varepsilon^* = \left(H\left[\varepsilon^*_1\right]\right)_{(\Phi, \varepsilon'_2)}$, ε^*_1 étant de la forme :

$$\boxed{\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1s} + \frac{\chi_{1s}}{j\,\omega\,\varepsilon_o}}$$

Pour effectuer l'étude en fonction de la température, on a supposé que χ_{1s} est de la forme :

$$\chi_{1s} = \chi_{1\infty}\, e^{-u_1/kT}$$

avec $u_1 = C^{te}$ et $\chi_{1\infty}$ indépendant de la fréquence.

Nous plaçant dans le cas d'une phase aqueuse dispersée, nous avons adopté, après compilation de la littérature (A. Von HIPPEL , E. WEISS , E. GERDES, H. J. HOFFMAN , J.B. HASTED), les valeurs suivantes de ε'_{1s} :

t° C	+20	+15	+10	+5	0	-5	-10
ε'_{1s}	80,4	82,20	84,10	86,50	88,00	89,80	91,60

On a pris d'autre part $u_1 = 0,22$ eV , valeur fréquemment rencontrée dans les études relatives à la conductivité de l'eau et des solutions salines aqueuses.

L'analyse numérique de la formule de T. HANAI nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une relaxation de type dipolaire DEBYE.

Dans ce qui suit, après avoir rapporté les caractères généraux de la relaxation observée, nous indiquerons quelle est l'influence de la température, de la fraction volumique, et de la conductivité de la phase dispersée.

a) Caractères généraux de la relaxation.

Quelles que soient les valeurs de la fraction volumique, de la température et de la conductivité de la phase dispersée, la variation de la permittivité relative complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ d'une émulsion se caractérise, lorsque la fréquence augmente, par :

- une décroissance de ε' d'une valeur limite ε'_ℓ relative aux plus basses fréquences, à une valeur limite ε'_s relative aux plus hautes fréquences.

- une augmentation puis une diminution de ε''.

Les courbes représentant les variations de ε' et ε'' en fonction du logarithme de la fréquence ν ont la même allure que celles qui correspondent à une absorption dipolaire DEBYE (Fig. 3a, 3b, 4).

De plus, on trouve que pour $\Phi < 0,80$ la courbe représentant dans le plan complexe les variations de ε'' en fonction de ε' est assimilable à un demi cercle ou à un arc de cercle dont le centre est situé légèrement en dessous de l'axe des ε' (Fig. 3c, 5a, 5b).

Pour $\Phi > 0,70$, on trouve que les courbes $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ présentent des déformations ne permettant pas de les assimiler à un arc de cercle. (Fig. 5c).

Pour $\Phi \leqslant 0,70$, le paramétrage en fréquence des points sur l'arc de cercle est identique à celui correspondant à une A. D. D. à temps de relaxation unique, ou à temps de relaxations distribués suivant une distribution de COLE-COLE selon que l'arc de cercle est un demi-cercle ou non.

En effet, soit v la distance d'un point du cercle au point de coordonnées $(\varepsilon'_\ell, 0)$ et w la distance de ce même point au point de coordonnées $(\varepsilon'_s, 0)$ (Fig. 6); si l'on porte dans un graphique $\log v/w$ en fonction de $\log \nu$, ν étant la fréquence correspondant au point courant de l'arc de cercle, les points représentatifs définissent une droite (Fig. 6) d'équation :

$$\log \frac{v}{w} = a \log \nu + b$$

La valeur de a est égale à $1 - \alpha$, α étant une caractéristique de l'arc de cercle représentant les variations de ε'' en fonction de ε', et b est égal à $-(1-\alpha) \log \nu_c$, ν_c étant la fréquence correspondant au maximum de ε'' déterminée à partir de la courbe représentant les variations de ε'' en fonction de la fréquence ν (cf. Fig. 4). Les variations de $\log v/w$ sont donc représentées par l'équation :

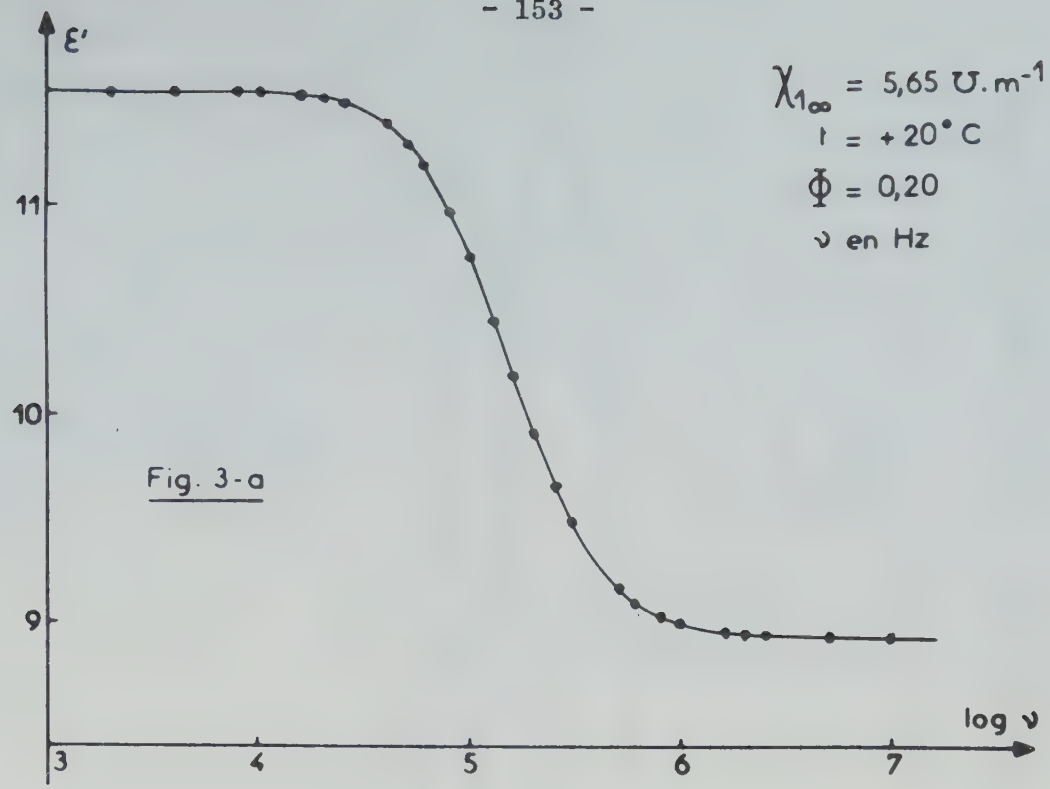


Fig. 3-a

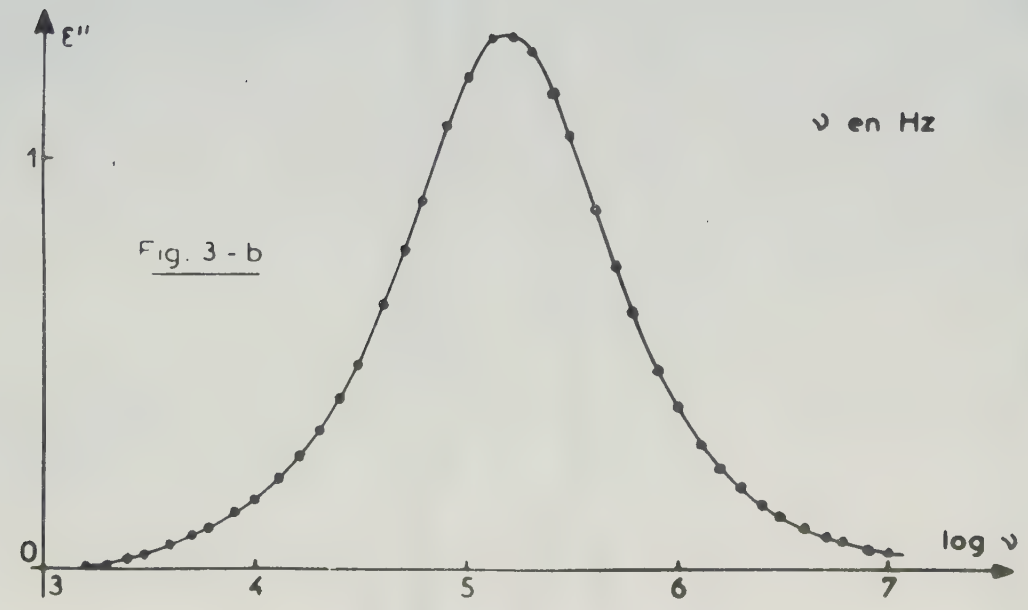


Fig. 3 - b

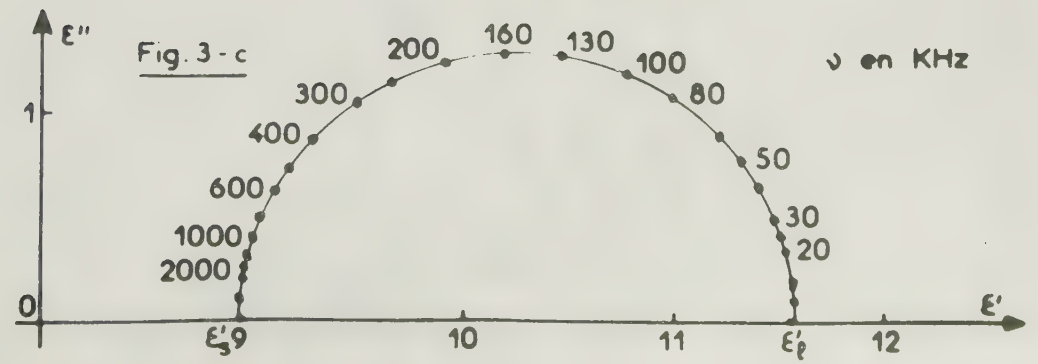


Fig. 3 - c

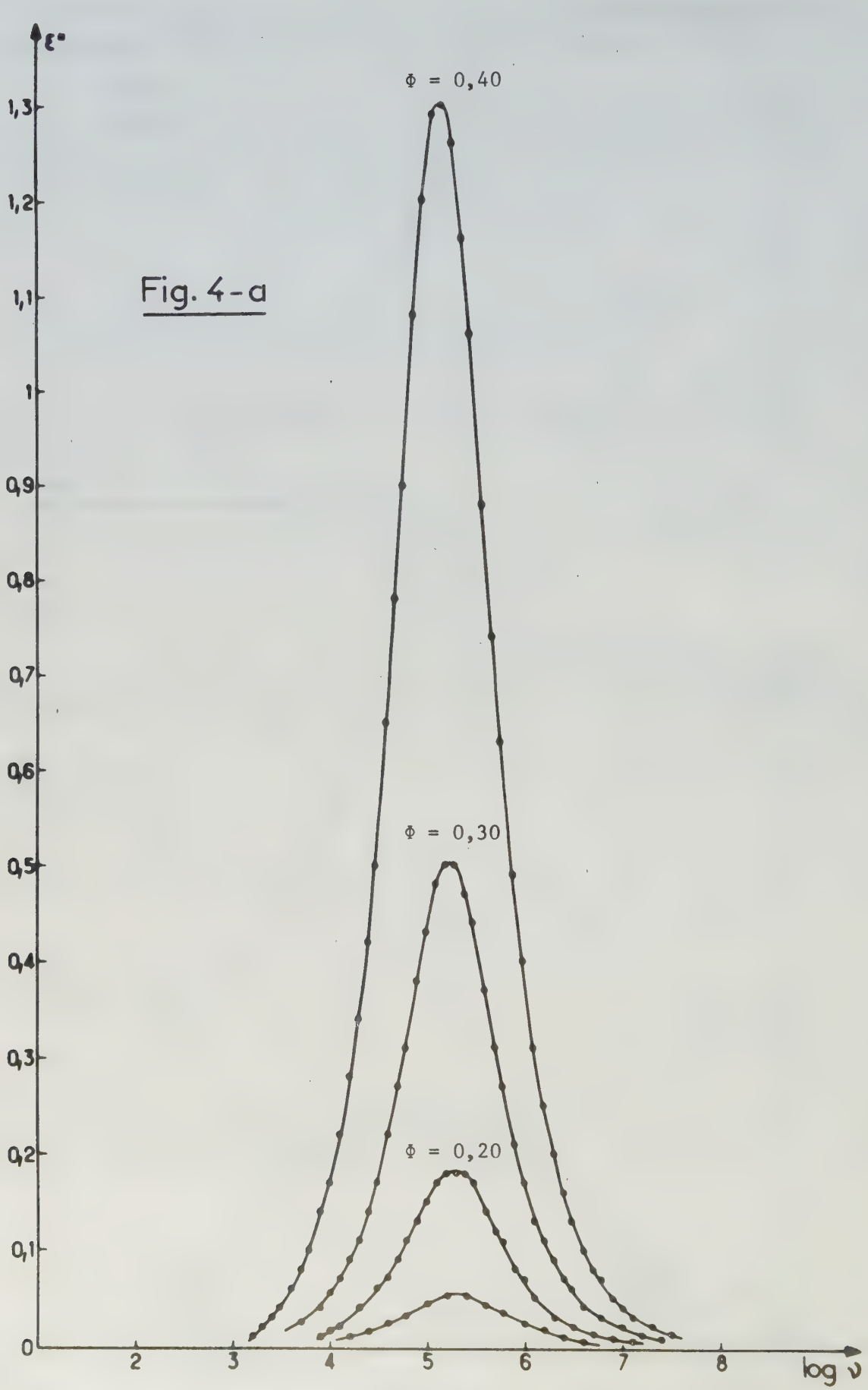

ε"
1,3
1,2
1,1
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Φ = 0,40
Φ = 0,30
Φ = 0,20
2
3
4
5
6
7
8
log ν

Fig. 4-a

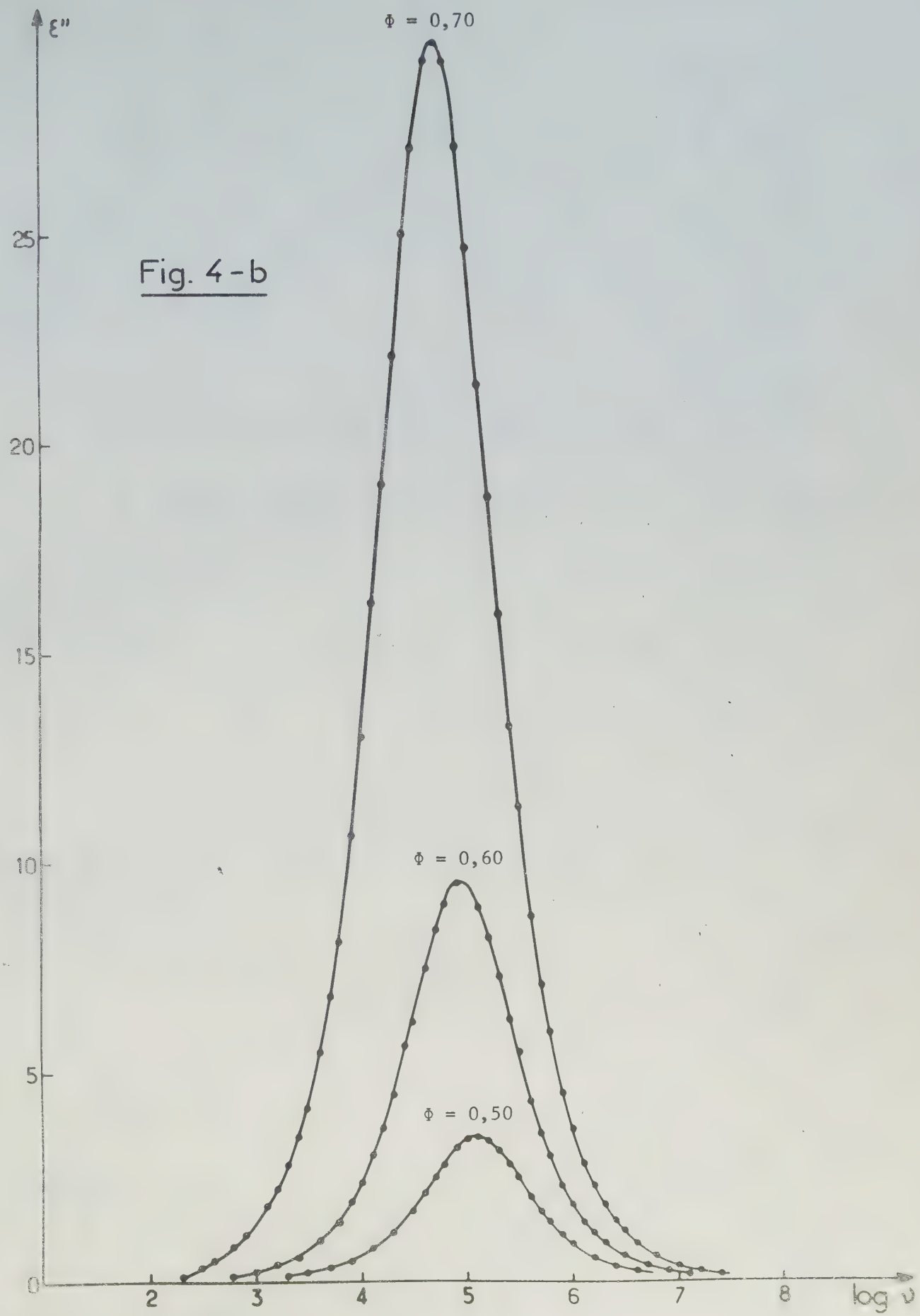
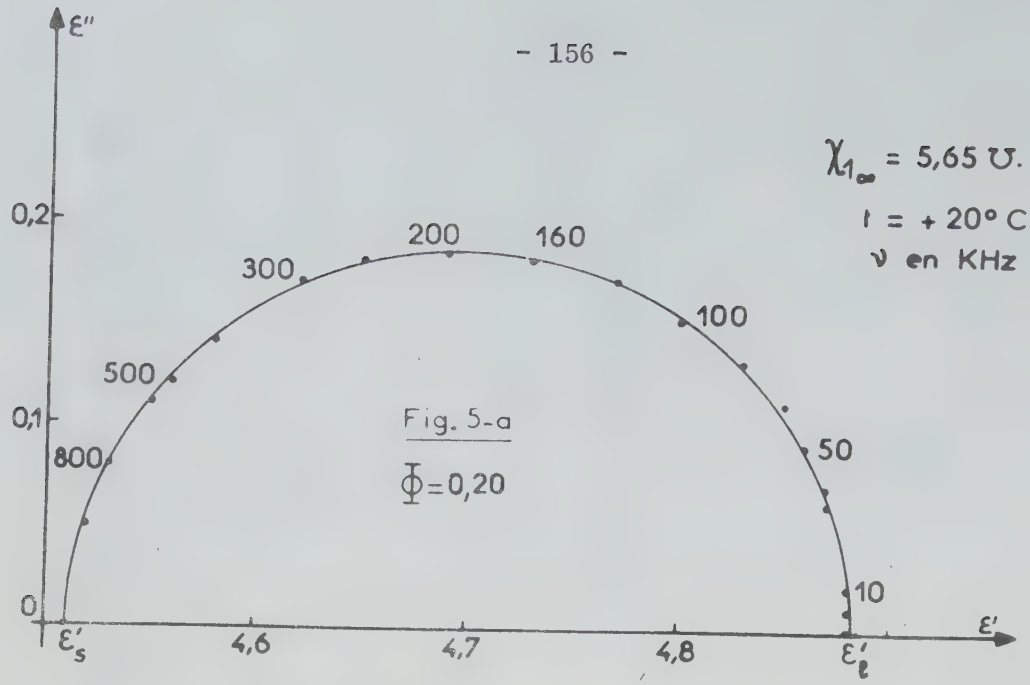


Fig. 4-b



$\chi_{1\infty} = 5{,}65\ \mathcal{U}.m^{-1}$

$t = +20°C$

ν en KHz

Fig. 5-a

$\Phi = 0{,}20$

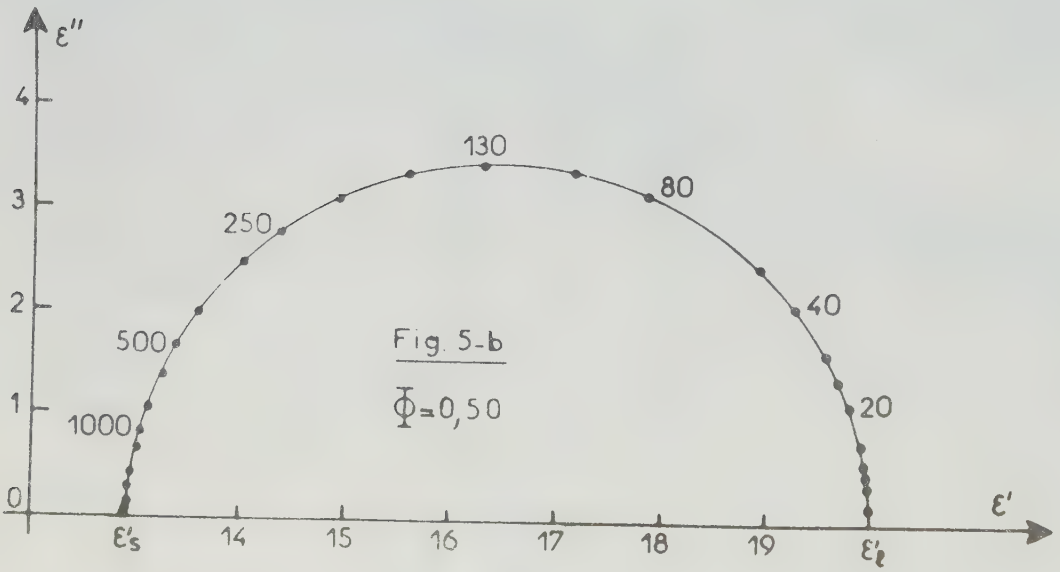


Fig. 5-b

$\Phi = 0{,}50$

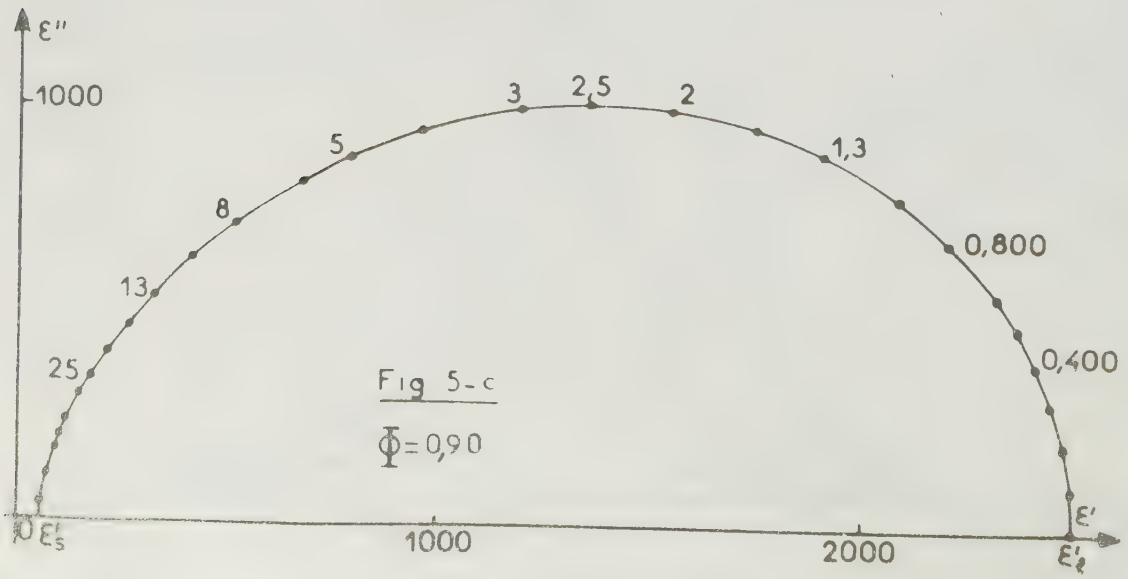


Fig 5-c

$\Phi = 0{,}90$

Fig. 6-a

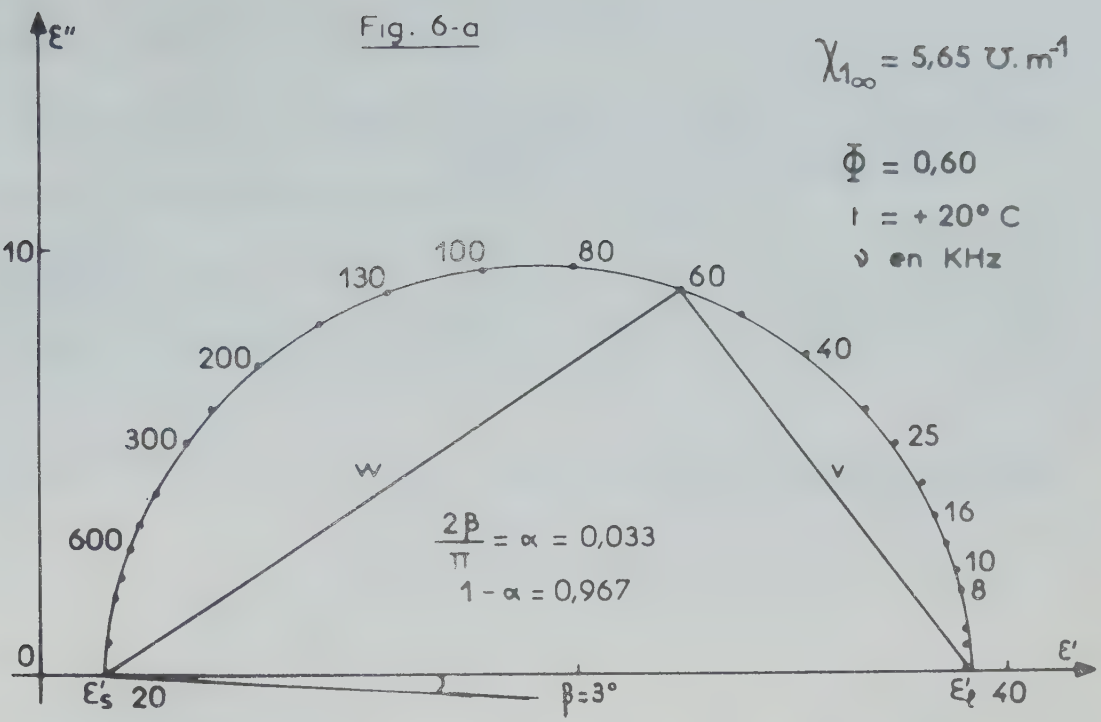
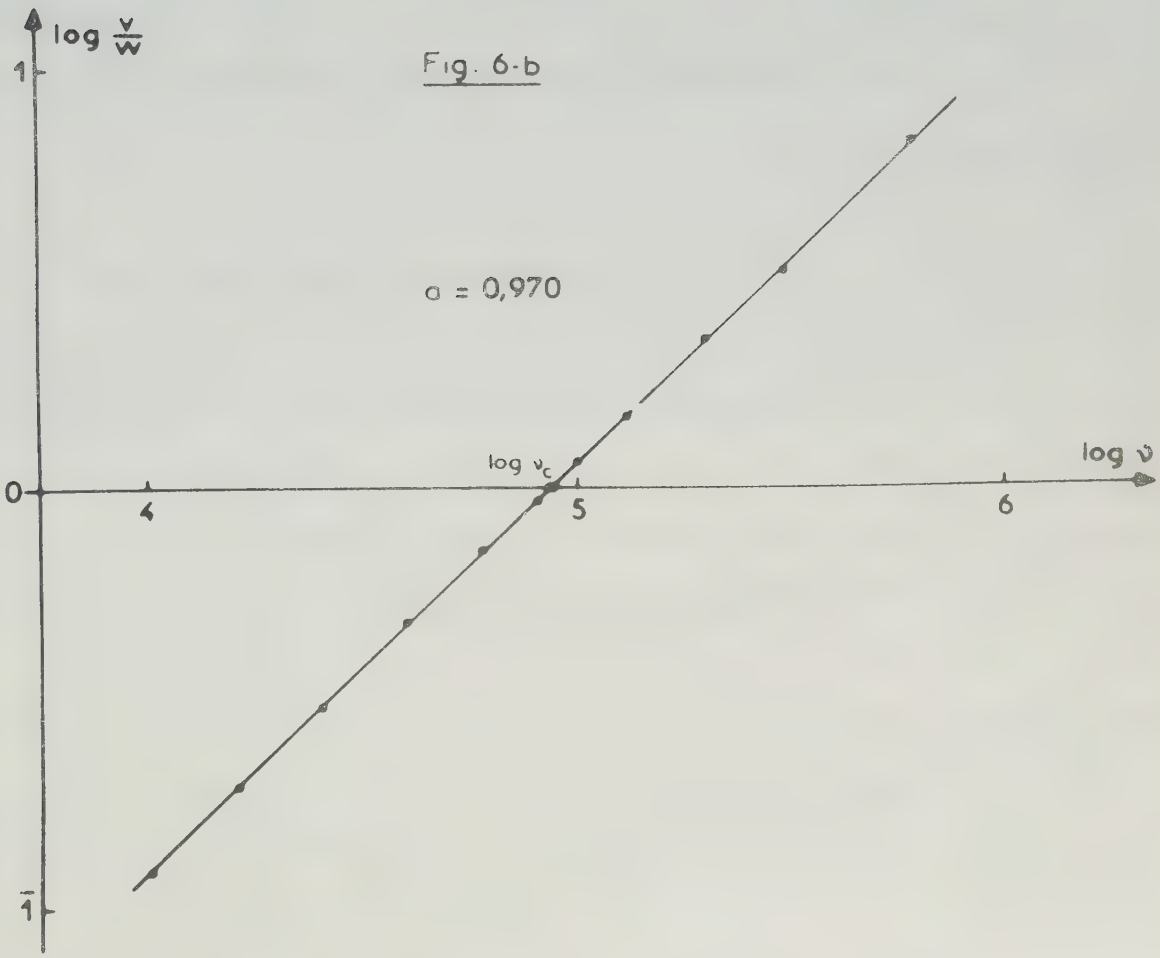

ε''
10
0
ε's 20
ε'ℓ 40
ε'
β=3°
600
300
200
130
100
80
60
40
25
16
10
8
w
v
2β/π = α = 0,033
1 - α = 0,967
χ1∞ = 5,65 U. m⁻¹
Φ = 0,60
t = + 20° C
ν en KHz

Fig. 6-b


log v/w
1
0
-1
4
5
6
log νc
log ν
a = 0,970

$$\log \frac{v}{w} = (1 - \alpha) \log \nu - (1 - \alpha) \log \nu_c$$

conformément à la théorie de COLE-COLE relative aux absorptions dipolaires DEBYE à temps de relaxations distribués.

Nous avons utilisé ce résultat pour déterminer les fréquences d'absorption ν_c ; on porte log v/w en fonction de log ν : l'intersection de la droite obtenue avec l'axe des log ν fournit la valeur du logarithme de la fréquence d'absorption maximum. Cette méthode, plus précise que la détermination de ν_c à partir des courbes $\varepsilon'' = f(\log \nu)$, n'est cependant utilisable que pour $\Phi \leqslant 0,70$.

On voit donc que pour $\Phi \leqslant 0,70$ la permittivité complexe d'une émulsion vérifie une représentation de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

la relaxation étant du type dipolaire DEBYE, à temps de relaxations distribués dans le cas général ; τ , temps de relaxation macroscopique de l'émulsion, est défini par $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_c}$ ν_c étant la fréquence correspondant au maximum de ε''.

Le coefficient α , fonction de Φ , est toujours petit devant 1.

TABLEAU 5

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
α	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	0,017	0,033	0,056		

b) Influence de la température.

Si l'on porte dans un graphique le logarithme décimal de la fréquence ν_c (correspondant au maximum de ε'') en fonction de l'inverse de la température T correspondante, on constate que les points $(1/T \ ; \log \nu_c)$ définissent une droite, et cela quelle que soit la fraction volumique Φ . (Le tableau n° 6 donne les valeurs de log ν_c en fonction de la température t°C pour les différentes fractions volumiques et différentes valeurs de $\chi_{1\infty}$ et la figure n° 7 les droites $\log \nu_c = f(1/T)$ pour $\chi_{1\infty} = 5,65\ \Omega^{-1} . m^{-1}$.

TABLEAU 6

$\log \nu_c$ (ν_c en Hz) fonction de Φ , t et $\chi_{1\infty}$

$\chi_{1\infty}$	t° C \ Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$\chi_{1\infty} = 5,65\ \Omega^{-1}.m^{-1}$	+ 20	5,30	5,27	5,22	5,16	5,10	4,94	4,70	4,25	3,40
	+ 15	5,25	5,20	5,15	5,10	5,04	4,89	4,63	4,20	3,34
	+ 10	5,17	5,12	5,07	5,03	4,97	4,81	4,55	4,12	3,26
	+ 5	5,11	5,06	5,01	4,96	4,89	4,74	4,48	4,05	3,18
	0	5,02	4,98	4,93	4,88	4,81	4,66	4,41	3,98	3,10
	- 5	4,96	4,92	4,87	4,82	4,75	4,59	4,35	3,92	3,04
	- 10	4,87	4,82	4,78	4,74	4,65	4,51	4,27	3,83	2,96
$\chi_{1\infty} = 10^2\ \Omega^{-1}.m^{-1}$	+ 20	6,55	6,52	6,47	6,41	6,35	6,20	5,95	5,50	4,67
	+ 15	6,50	6,45	6,40	6,35	6,29	6,14	5,88	5,45	4,59
	+ 10	6,42	6,37	6,32	6,28	6,22	6,06	5,80	5,37	4,51
	+ 5	6,36	6,31	6,26	6,21	6,14	5,99	5,73	5,30	4,43
	0	6,27	6,23	6,18	6,13	6,06	5,91	5,66	5,23	4,36
	- 5	6,21	6,17	6,12	6,07	6,00	5,84	5,60	5,17	4,29
	- 10	6,12	6,07	6,03	5,99	5,90	5,76	5,52	5,08	4,21
$\chi_{1\infty} = 5 \cdot 10^3\ \Omega^{-1}.m^{-1}$	+ 20	8,25	8,22	8,17	8,11	8,05	7,90	7,65	7,20	6,37
	+ 15	8,20	8,15	8,10	8,05	7,99	7,84	7,58	7,15	6,29
	+ 10	8,12	8,07	8,02	7,98	7,92	7,76	7,50	7,07	6,21
	+ 5	8,06	8,01	7,96	7,91	7,84	7,69	7,43	7,00	6,13
	0	7,97	7,93	7,88	7,83	7,76	7,61	7,36	6,93	6,06
	- 5	7,91	7,87	7,82	7,77	7,70	7,54	7,30	6,87	5,99
	- 10	7,82	7,77	7,73	7,69	7,60	7,45	7,22	6,78	5,91

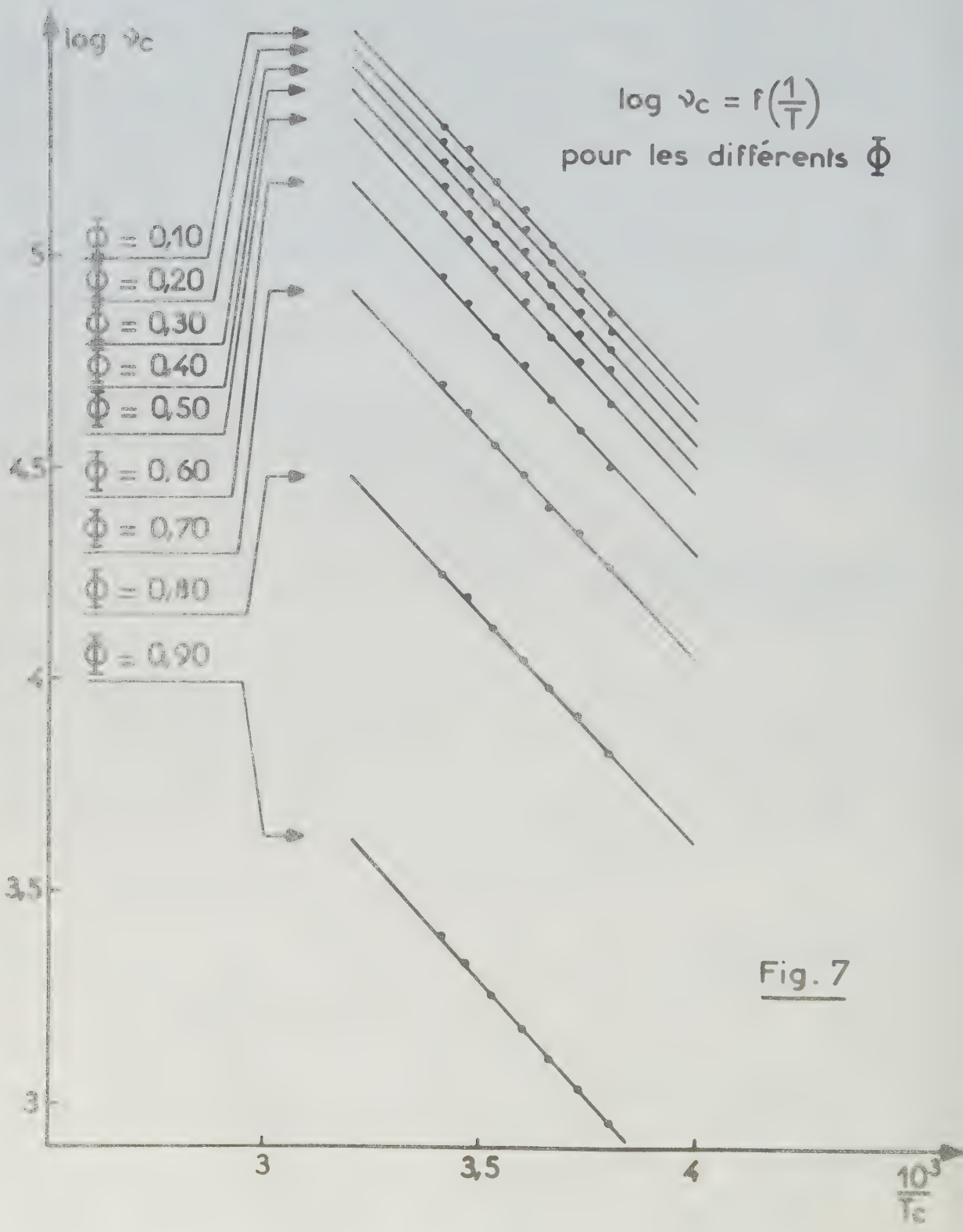

log ν_c
$\log \nu_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$
pour les différents Φ
Φ = 0,10
Φ = 0,20
Φ = 0,30
Φ = 0,40
Φ = 0,50
Φ = 0,60
Φ = 0,70
Φ = 0,80
Φ = 0,90
5
4,5
4
3,5
3
3
3,5
4
$\frac{10^3}{T_c}$

Fig. 7

On est donc conduit à écrire que ν_c est fonction de T suivant une relation d'ARRHENIUS de la forme :

$$\nu_c = A \; e^{-u/kT}$$

u étant défini comme l'énergie d'activation de la relaxation de l'émulsion.

Les valeurs de u (Tableau n°7) que l'on peut calculer à partir de l'étude des droites donnant, pour les différentes fractions volumiques, $\log \nu_c$ en fonction de 1/T, sont pratiquement indépendantes de Φ et égales à u_1, énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

TABLEAU 7 — u fonction de Φ

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	u moyen	u_1
u (en eV)	0,22	0,22	0,22	0,21	0,23	0,23	0,22	0,21	0,22	0,22	0,22

c) Influence de la fraction volumique.

Les droites d'absorption ($\log \nu_c$ en fonction de 1/T) correspondant aux différentes fractions volumiques ont même pente puisque u est indépendant de Φ, mais leur ordonnée à l'origine (à savoir log A) dépend de la fraction volumique : la valeur de log A diminue lorsque Φ augmente (Figure 7).

Il en résulte qu'à une température donnée, la position de la bande de relaxation dépend de la valeur de Φ.

La figure n° 8 montre la variation de $\log \nu_c$ en fonction de Φ, à t = +20°C. On voit que la variation devient très rapide pour $\Phi > 0,50$.

On donne également sur la figure 8 la courbe représentant les variations de $\log \nu_c$ en fonction de Φ pour la loi de K.W. WAGNER. L'écart entre les deux lois devient important au dessus de $\Phi = 0,10$.

Pour $\Phi < 0,10$ les deux courbes se confondent, et pour Φ tendant vers 0 la valeur asymptotique de ν_c est égale à :

$$\frac{\chi_{1s}}{2\pi\varepsilon_o \; (2\,\varepsilon'_2 + \varepsilon'_{1s})}$$

Pour Φ tendant vers 1, on trouve que ν_c tend vers 0, pour la loi de K.W. WAGNER et pour celle de T. HANAI.

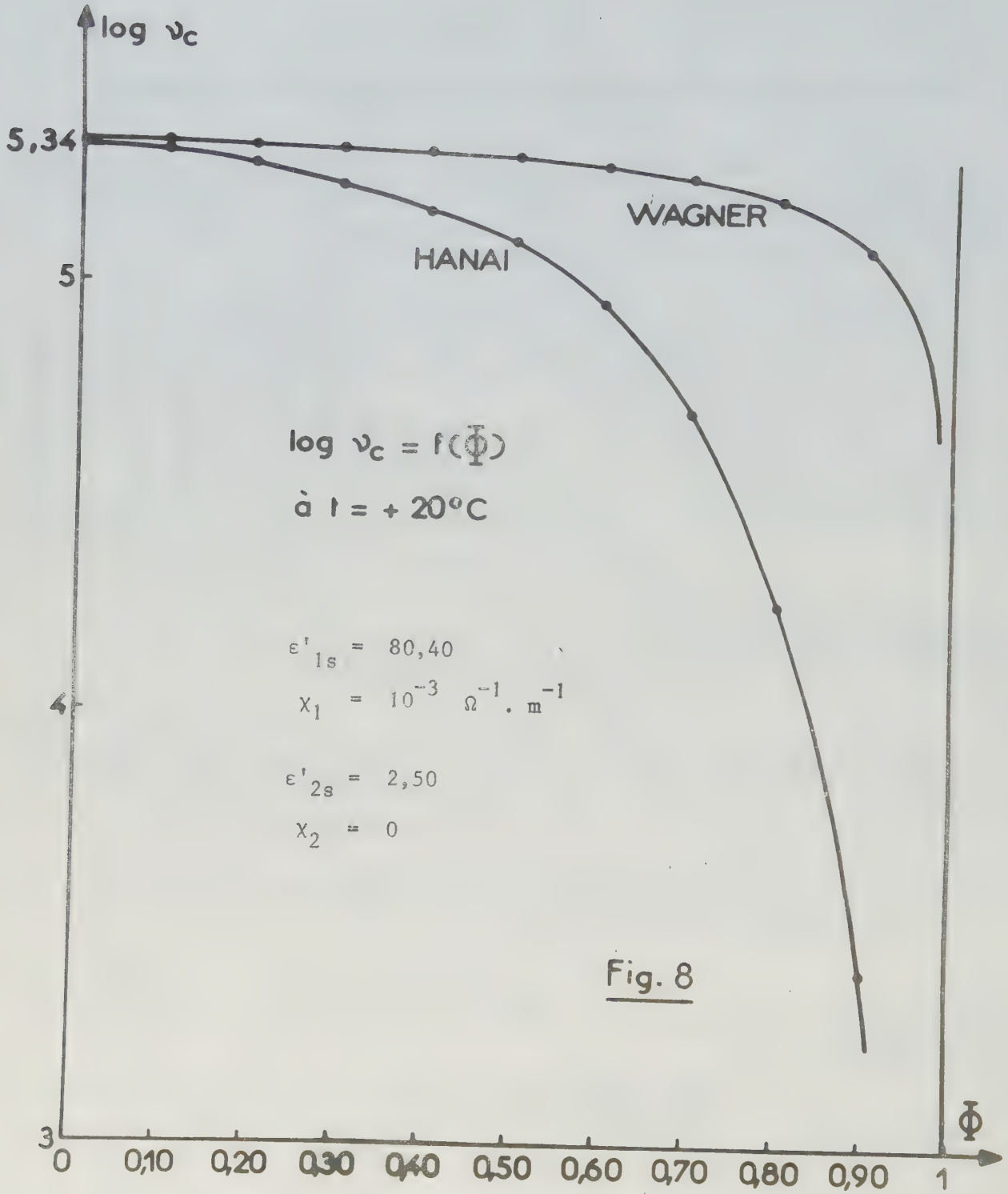

log ν_c
5,34
5
4
3
WAGNER
HANAI
log ν_c = f(Φ)
à t = + 20°C
ε'_{1s} = 80,40
χ_1 = 10^{-3} Ω^{-1} . m^{-1}
ε'_{2s} = 2,50
χ_2 = 0
0
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
1
Φ

Fig. 8

d) Influence de la conductivité de la phase dispersée.

Pour une même valeur de u_1 , la position de la bande de relaxation dépend de la valeur de $\chi_{1\infty}$.

On constate que la bande de relaxation se situe dans un domaine de fréquences d'autant plus élevées que $\chi_{1\infty}$ est plus grand, ν_c étant, à Φ et t constants, proportionnel à $\chi_{1\infty}$.

Donc, à fraction volumique donnée, la fréquence de relaxation ν_c est proportionnelle à la conductivité χ_{1s} de la phase dispersée.

Dans le tableau ci-dessous sont consignées les valeurs de $\log\left(\frac{\nu_c}{\chi_{1s}}\right)$ en fonction de Φ :

TABLEAU 8

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$\log(\nu_c / \chi_{1s})$	8,30	8,27	8,22	8,16	8,10	7,94	7,70	7,25	6,40

e) Les extrêmités du domaine de relaxation (Précision de la méthode).

Nous avons vérifié que les valeurs de la permittivité aux extrêmités du domaine de relaxation, ε'_ℓ et ε'_s sont données par les formules limites :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

$$\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

tirées de la formule générale de T. HANAI.

Pour cela, nous avons comparé les valeurs de $\frac{1}{(1-\Phi)^3}$ calculées d'une part à partir des valeurs de Φ , et d'autre part à partir des valeurs de ε'_{1s} , ε'_2 , ε'_s et ε'_ℓ ; l'analyse du tableau n°9 montre le bon accord existant entre les différentes déterminations.

TABLEAU 9

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1,37	1,95	2,92	4,63	8,00	15,63	37,04	125	1.000	
ε'_s	3,32	4,51	6,28	8,94	12,97	19,07	28,07	40,86	58,16	80,4
$\left(\frac{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_s}\right)^3\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2}$	1,37	1,95	2,92	4,63	8,00	15,63	37,04	125	999,8	
ε'_ℓ	3,43	4,88	7,28	11,55	19,95	39,03	92,41	312,3	2.494,1	
$\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_2}$	1,37	1,95	2,91	4,62	7,98	15,61	36,96	124,92	997,6	

f) Conclusions.

Si l'on considère le cas où la phase dispersée présente uniquement une absorption par conduction, l'analyse numérique de la formule de T. HANAI permet de mettre en évidence l'existence d'une relaxation pour les émulsions correspondantes.

Pour $\Phi < 0,80$, la permittivité relative complexe de l'émulsion est représentable par une relation de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

analogue à une représentation de DEBYE.

ε'_s et ε'_ℓ , valeurs de la permittivité de l'émulsion aux extrêmités du domaine de relaxation vérifient respectivement les relations :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_s}\right)^3\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

et $$\frac{\varepsilon'_{\ell}}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

Le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion ($\tau = \frac{1}{2\pi\nu_c}$) est de la forme :

$$\tau = B\, e^{u/kT}$$

u , paramètre positif ayant les dimensions d'une énergie, est appelé énergie d'activation de relaxation de l'émulsion.

La valeur de u , indépendante de Φ , est égale à la valeur u_1 de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

B dépend de la valeur de Φ et de la valeur de la conductivité de la phase dispersée :

- B est d'autant plus grand que Φ est plus grand.
- B est d'autant plus petit que $\chi_{1\infty}$ est plus grand (B est inversement proportionnel à $\chi_{1\infty}$).

Ces conclusions peuvent également être obtenues par la résolution algébrique de l'équation de T. HANAI, lorsque Φ est petit.

En effet, dans le cas considéré, où $\chi_{1s} >> \chi_{2s}$ et $\varepsilon'_{1s} >> \varepsilon'_2$, la formule :

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon'_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*}\right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

est, pour Φ petit, équivalente à :

$$\frac{1 - 3\,\frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon^*_1}}{1 - 3\,\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_1}} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}\,\frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon^*}$$

à des termes d'ordre égal ou supérieur à 2 près.

On obtient ainsi : $$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon^*_1}{3 + (1-\Phi)^3\left(\frac{\varepsilon^*_1}{\varepsilon'_2} - 3\right)}$$

Si l'on remplace dans cette expression ε^*_1 par :

$$\varepsilon'_{1s} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_0}$$

on obtient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + j\omega\tau}$$

en posant :

$$\varepsilon'_s = \frac{\varepsilon'_{1s}}{3 + (1-\Phi)^3 \left(\frac{\varepsilon'_{1s}}{\varepsilon'_2} - 3 \right)}$$

$$\varepsilon'_\ell = \frac{\varepsilon'_2}{(1-\Phi)^3}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_o \, \varepsilon'_{1s}}{\chi_{1s}} \left\{ 1 + 3 \frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s}} \left[\frac{1}{(1-\Phi)^3} - 1 \right] \right\}$$

On voit que ε'_s vérifie la loi limite aux hautes fréquences tirée de la formule de T. HANAI et que ε'_ℓ vérifie la loi limite aux basses fréquences.

La formule qui donne le temps de relaxation τ en fonction de ε'_{1s} , ε'_2 , χ_{1s} et Φ permet de vérifier que la loi de variation de τ en fonction de la température est de la forme :

$$\tau = B \, e^{u/kT} ,$$

avec $u = u_1$, énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée ; en effet les variations de ε'_{1s} en fonction de la température étant faibles, τ varie comme $1/\chi_{1s}$, donc comme $e^{u_1/kT}$.

Le coefficient B donné par :

$$B = \frac{\varepsilon_o \, \varepsilon'_{1s}}{\chi_{1\infty}} \left\{ 1 + 3 \frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s}} \left[\frac{1}{(1-\Phi)^3} - 1 \right] \right\}$$

est fonction de Φ , de ε'_{1s} et ε'_2 et de $\chi_{1\infty}$; B est d'autant plus petit que $\chi_{1\infty}$ est plus grand puisqu'il lui est inversement proportionnel.

On retrouve ainsi dans le cas où $\Phi << 1$, les résultats obtenus par analyse numérique de la formule de T. HANAI ; d'ailleurs pour Φ tendant vers 0 on trouve bien que τ tend vers :

$$\tau_1 = \frac{\varepsilon_o \, \varepsilon'_{1s}}{\chi_{1s}} \# \frac{\varepsilon_o \, (2\,\varepsilon'_2 + \varepsilon'_{1s})}{\chi_{1s}}$$

puisque ε'_2 est petit devant ε'_{1s} .

C) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNIQUEMENT UNE ABSORPTION DIPOLAIRE DEBYE.

Dans ce cas nous avons résolu l'équation de T. HANAI

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

en calculant $\varepsilon^* = \left(H \left[\varepsilon^*_1 \right] \right)_{(\Phi,\ \varepsilon'_2)}$, ε^*_1 étant de la forme :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1d} + \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{1d}}{1 + j\omega\overline{\tau}_1}$$

Nous avons choisi comme valeurs de ε^*_1 et de $\overline{\tau}_1$ les valeurs relatives à la glace, tirées de la littérature (R. P. AUTY et R. H. COLE 1952).

Dans le tableau ci-dessous sont consignées les valeurs de ε'_{1d}, ε'_{1s}, et $\overline{\tau}_1$ fournies par ces auteurs :

t° C	- 0, 1	- 10, 8	- 20, 9	- 32	- 38	- 44, 7
ε'_{1d}	3, 10	3, 08	3, 10	3, 00	3, 08	3, 10
ε'_{1s}	91, 5	95	97, 4	100	102, 5	104
$10^5 . \overline{\tau}_1$ (en secondes)	2, 2	6, 0	16, 4	57	106	252

$\overline{\tau_1}$ est de la forme $\overline{\tau_1} = \overline{B_1}\, e^{\overline{u_1}/kT}$ avec $\overline{u_1} = 0,575$ eV

$\overline{B_1} = 5,3 \cdot 10^{-16}$ s

Pour effectuer le calcul, nous avons pris $\varepsilon'_{1d} = 3,08$ valeur moyenne sur les 6 températures.

L'analyse numérique de la formule de T. HANAI nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une relaxation de type dipolaire DEBYE.

Après avoir rapporté les caractères généraux de la relaxation observée nous indiquerons quelle est l'influence de la fraction volumique et de la température.

a) Caractères généraux de la relaxation.

Quelles que soient la fraction volumique Φ et la température, on trouve que la variation de la permittivité relative complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ d'une émulsion se caractérise, lorsque la fréquence augmente par :

- une décroissance de ε' d'une valeur limite ε'_s à une valeur limite ε'_d
- une augmentation puis une diminution de ε''.

Les courbes représentant les variations de ε' et ε'' en fonction du logarithme de la fréquence ν ont la même allure que celles qui correspondent à une absorption dipolaire DEBYE. (Fig. 9 et 10).

De plus, quel que soit Φ, la courbe représentant dans le plan complexe les variations de ε'' en fonction de ε' est assimilable à un demi-cercle ou à un arc de cercle dont le centre est situé très légèrement en dessous de l'axe des ε'. (Fig. 9 et 10).

Quel que soit Φ, le paramétrage en fréquence des points sur l'arc de cercle est identique à celui correspondant à une A. D. D. à temps de relaxations distribués suivant une distribution de COLE-COLE.

En effet, si, comme en B, on porte $\log (v/w)$ en fonction de $\log \nu$, les points représentatifs définissent une droite (Fig. 11) d'équation :

$$\log \frac{v}{w} = (1 - \bar{\alpha}) \log \nu - (1 - \bar{\alpha}) \log \nu_c$$

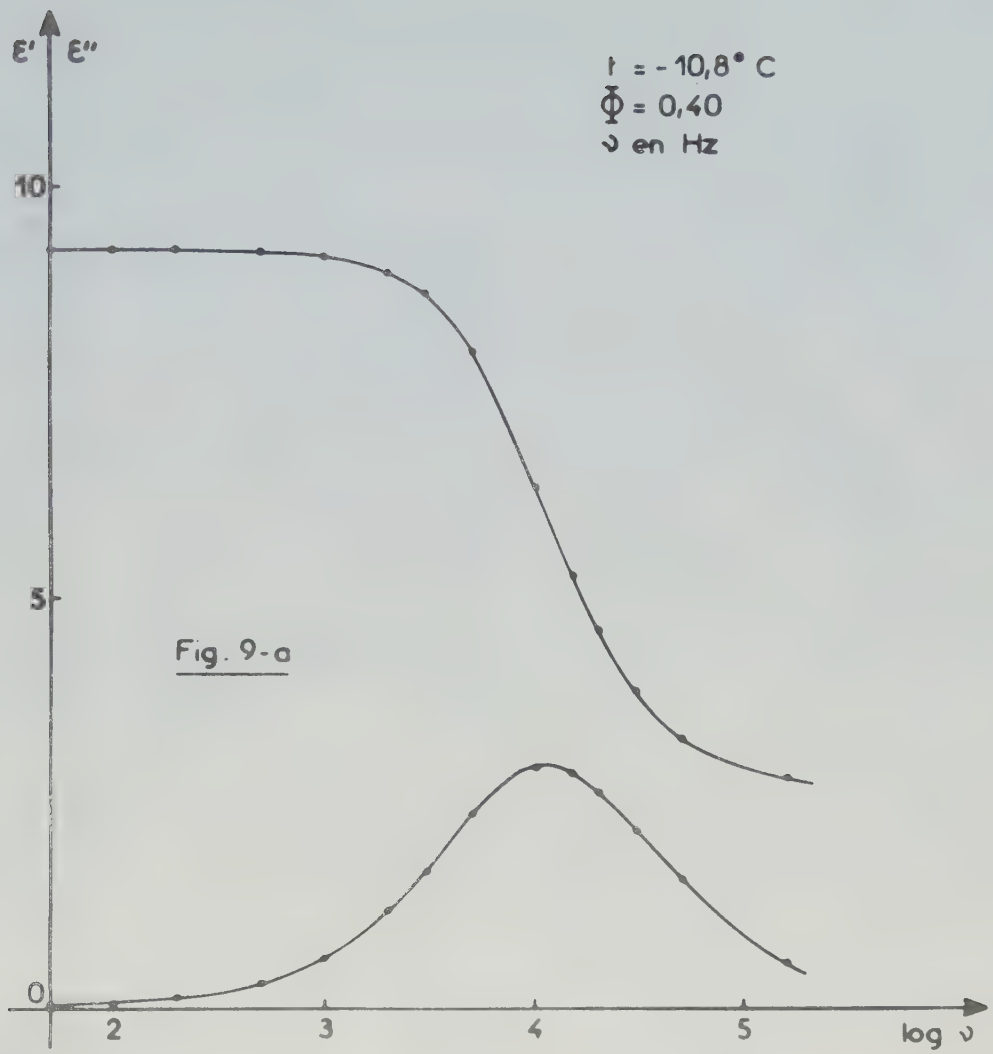

ε' ε''
t = - 10,8° C
Φ = 0,40
ν en Hz
10
5
0
2
3
4
5
log ν

Fig. 9-a

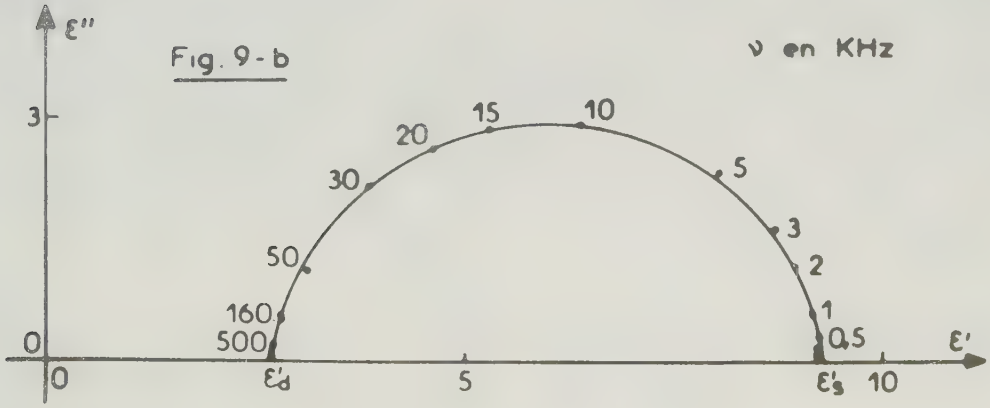

ε''
ν en KHz
3
0
0
ε'd
5
ε's
10
ε'
160
500
50
30
20
15
10
5
3
2
1
0,5

Fig. 9-b

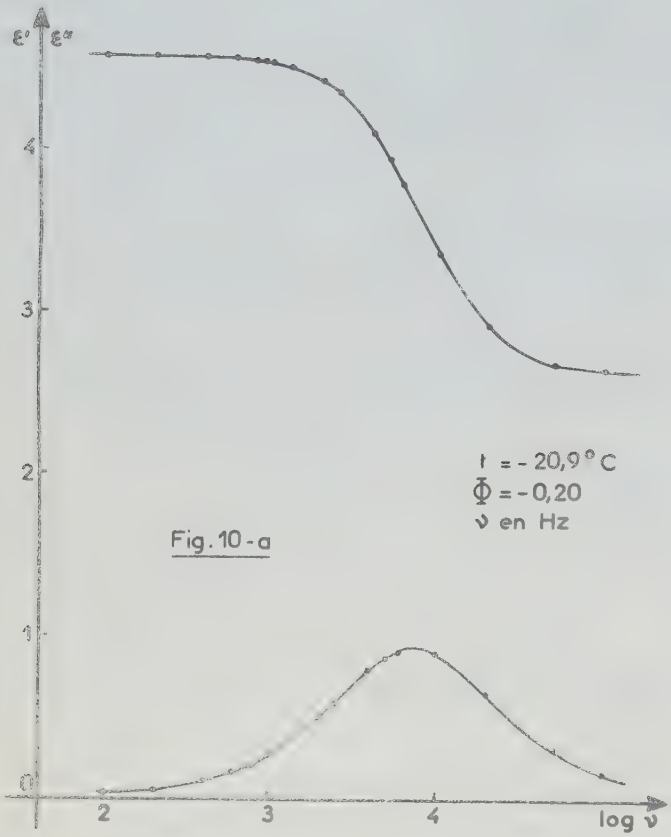


Fig. 10 - a

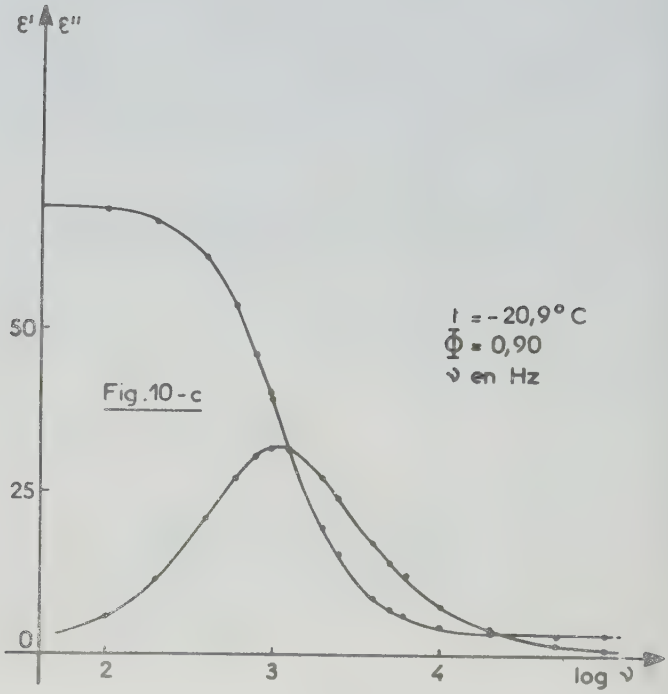


Fig. 10 - c

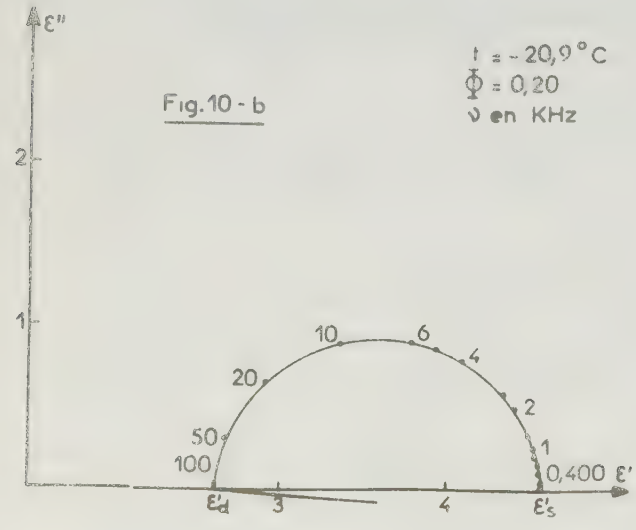


Fig. 10 - b

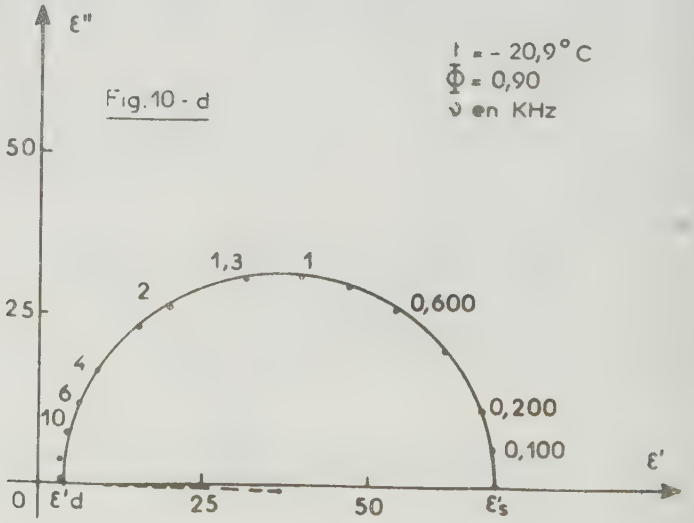
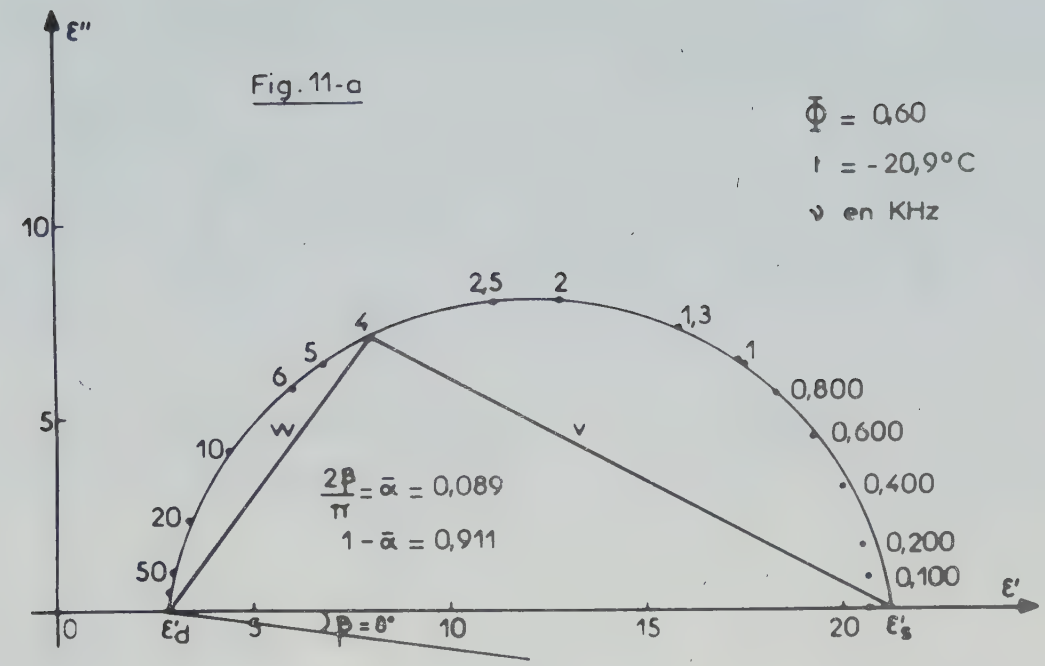


Fig. 10 - d


ε''
Fig. 11-a
Φ = 0,60
t = -20,9°C
ν en KHz
10
5
2,5
2
1,3
1
0,800
0,600
0,400
0,200
0,100
4
5
6
10
20
50
w
ν
2β/π = ᾱ = 0,089
1 - ᾱ = 0,911
ε'
0
ε'd
5
β = θ°
10
15
20
ε's

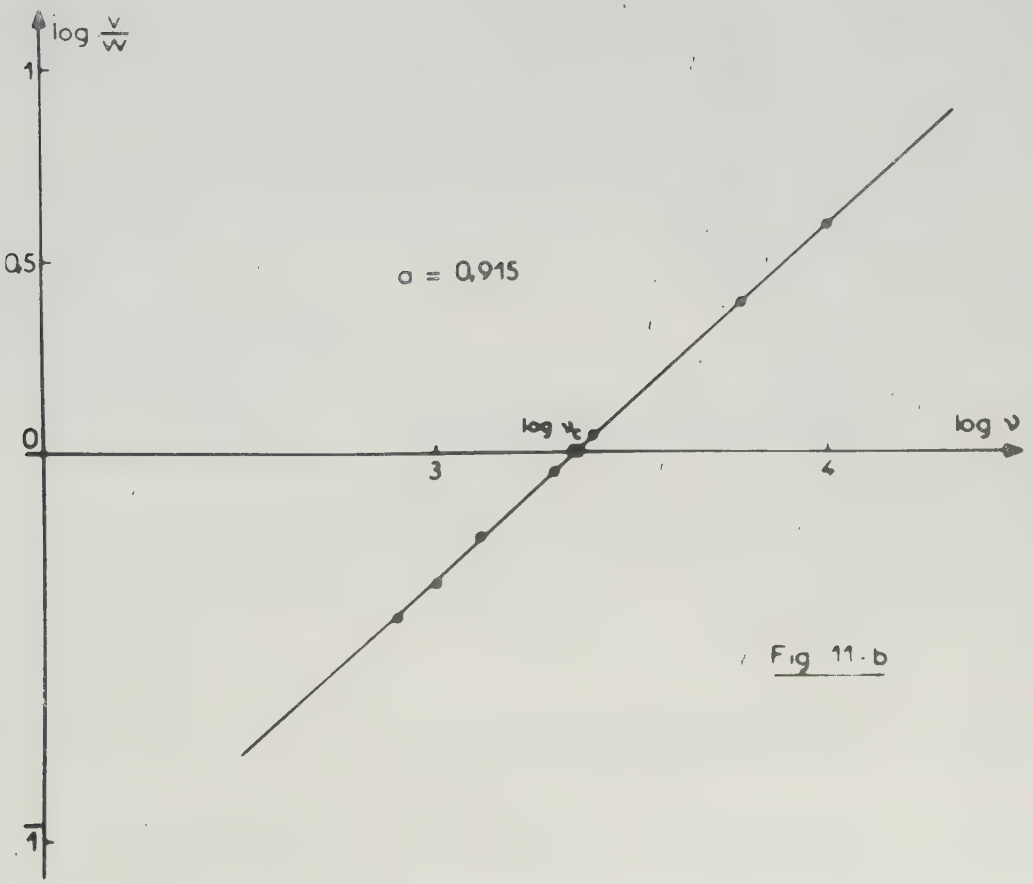

log ν/w
1
0,5
0
1
α = 0,915
log νc
log ν
3
4

Fig 11.b

C'est par cette méthode que nous avons déterminé les fréquences ν_c d'absorption maximum.

On voit donc que, quel que soit Φ, la permittivité complexe vérifie une représentation de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{(1-\bar{\alpha})}}$$

La relaxation est de type dipolaire DEBYE, à temps de relaxations distribués dans le cas général ; $\bar{\tau}$, temps de relaxation macroscopique, est défini par :

$$\bar{\tau} = \frac{1}{2\pi\nu_c}$$

Dans le tableau ci-dessous, on donne les valeurs de $\bar{\alpha}$ correspondant aux différents Φ

TABLEAU 10

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
$\bar{\alpha}$	0,022	0,055	0,061	0,072	0,083	0,089	0,067	0,050	0,017	0

b) Influence de la température :

Si l'on porte sur un graphique le logarithme décimal de la fréquence ν_c en fonction de l'inverse de la température T correspondante, on constate que les points $(1/T\ ,\ \log \nu_c)$ définissent une droite, et cela quelle que soit la fraction volumique Φ (Fig. 12).

(Le tableau n° 11 donne les valeurs de $\log \nu_c$ en fonction de la température t° C pour les différentes valeurs de Φ).

On est donc conduit à écrire que ν_c est fonction de T suivant une relation de la forme :

$$\nu_c = \bar{A}\ e^{-\bar{u}/kT}$$

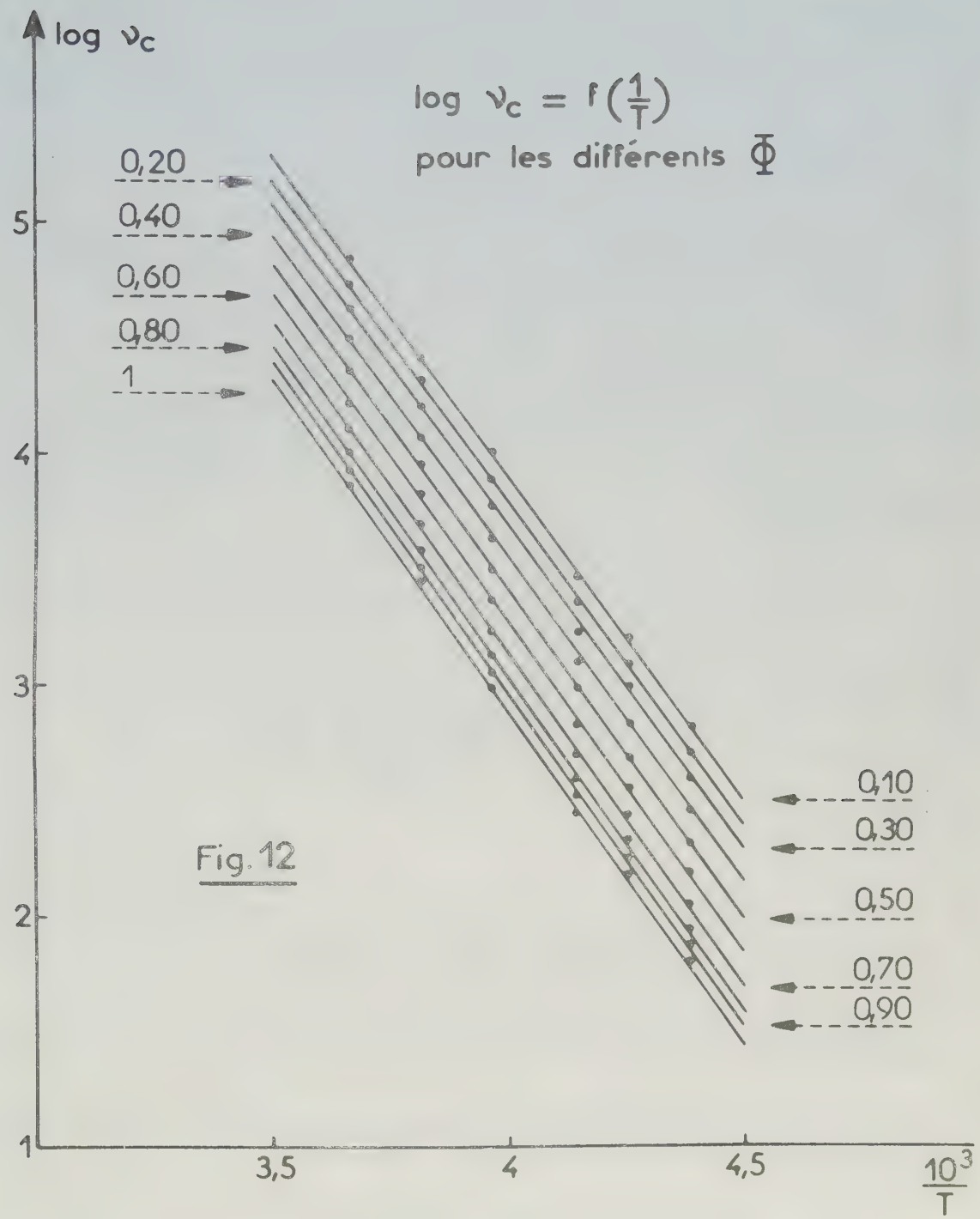

log ν_c
log $\nu_c = f(\frac{1}{T})$
pour les différents Φ
0,20
0,40
0,60
0,80
1
0,10
0,30
0,50
0,70
0,90
5
4
3
2
1
3,5
4
4,5
$\frac{10^3}{T}$

Fig. 12

La valeur de $\bar{u}$ que l'on peut calculer à partir des droites d'absorption (log ν_c , 1/T) bien que dépendant légèrement de Φ , est pratiquement égale à $\bar{u}_1$, énergie d'activation d'A. D. D. de la phase dispersée (Tableau 12).

TABLEAU 11 log ν_c (ν_c en Hz) fonction de Φ et de t .

t° C \ Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
- 0,1	4,84	4,73	4,62	4,49	4,35	4,21	4,10	4,00	3,92	3,86
- 10,8	4,41	4,32	4,20	4,06	3,95	3,82	3,69	3,58	3,50	3,42
- 20,9	4,00	3,88	3,77	3,63	3,49	3,36	3,23	3,13	3,05	2,99
- 32	3,46	3,35	3,23	3,10	2,96	2,83	2,70	2,59	2,52	2,44
- 38	3,21	3,10	2,98	2,84	2,70	2,56	2,44	2,33	2,25	2,18
- 44,7	2,83	2,72	2,60	2,46	2,32	2,19	2,05	1,94	1,87	1,80

TABLEAU 12

$\bar{u}$ fonction de Φ

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
$\bar{u}$ (en eV)	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,57	0,57	0,57	0,575

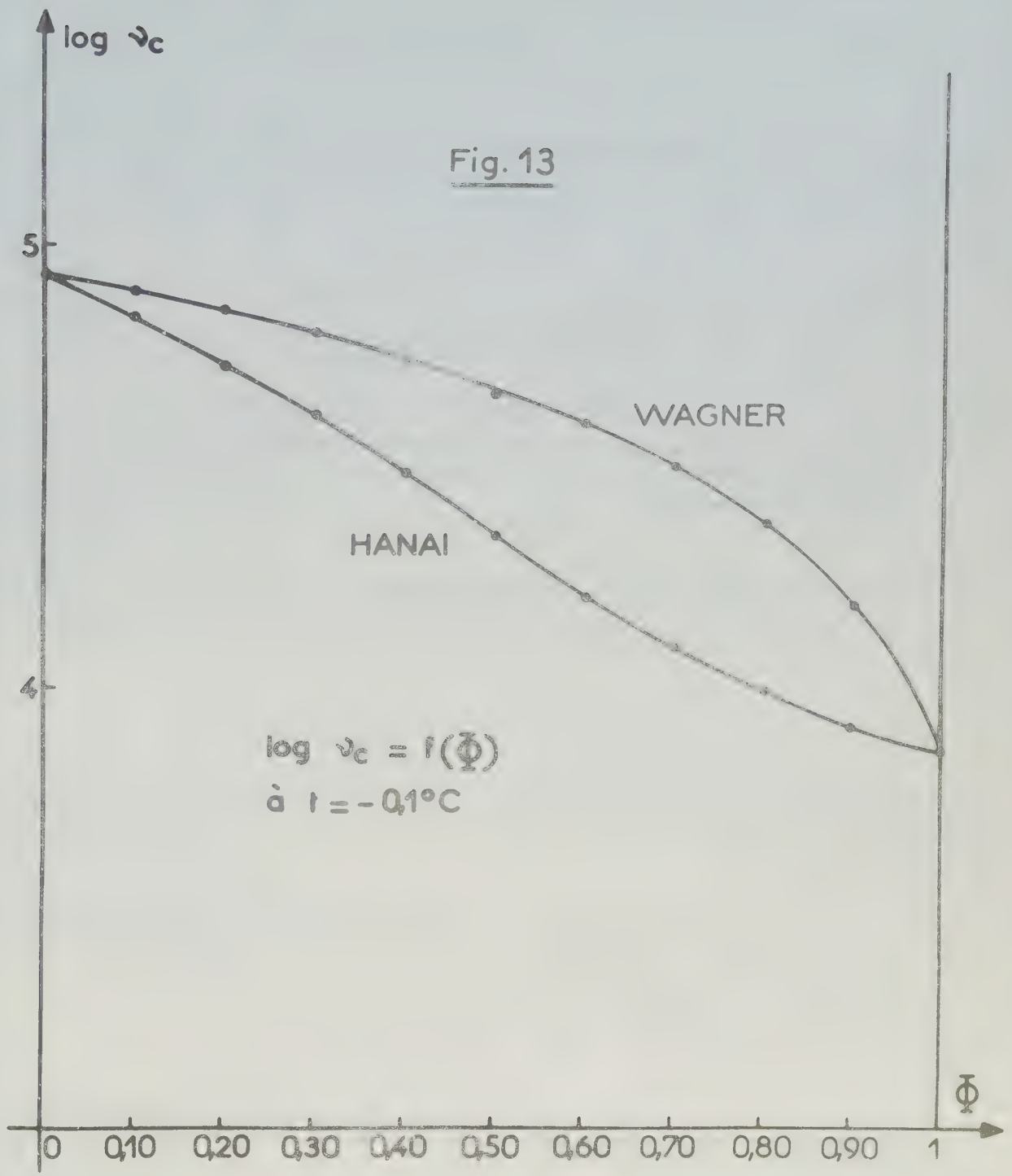
c) Influence de la fraction volumique.

Les droites d'absorption relatives aux différentes valeurs de Φ ont même pente, mais leur ordonnée à l'origine, log $\bar{A}$, dépend de la fraction volumique : la valeur de log $\bar{A}$ diminue lorsque Φ augmente (Fig. n°12).

Il en résulte qu'à une température donnée la position de la bande de relaxation dépend de la valeur de Φ .

La courbe de la figure n°13 montre la variation de log ν_c en fonction de Φ , à t = - 0,1°C

On donne également sur cette figure la courbe de variation de log ν_c en fonction de Φ pour la loi de K. W. WAGNER, dans les mêmes conditions.


log ν_c
Fig. 13
5
4
WAGNER
HANAI
log $\nu_c = f(\Phi)$
à $t = -0,1°C$
Φ
0
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
1

On voit que l'écart entre les deux courbes est important dès les faibles valeurs de Φ .

Pour Φ tendant vers zéro, les valeurs de ν_c fournies par les deux lois se confondent et tendent vers :

$$\nu_c = \nu_{c1} \frac{\varepsilon'_{1s} + 2\,\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} + 2\,\varepsilon'_2}$$

Pour Φ tendant vers 1 on trouve que ν_c tend vers $\nu_{c1} = \frac{1}{2\pi\bar{\tau}_1}$

d) Les extrêmités du domaine de relaxation.

D'après la théorie de T. HANAI, et dans le cas où la phase dispersée présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE, les valeurs de la permittivité d'une émulsion aux extrêmités du domaine de relaxation doivent vérifier les relations :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

pour ε'_d , permittivité aux plus hautes fréquences.

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

pour ε'_s , permittivité aux plus basses fréquences.

C'est ce que nous avons vérifié en comparant les valeurs de $\frac{1}{(1-\Phi)^3}$ obtenues d'une part à partir des valeurs de Φ , et d'autre part à partir des valeurs de ε'_2 , ε'_{1s} et ε'_s , ε'_{1d} et ε'_d.

L'analyse du tableau n° 13 montre la bonne concordance entre les résultats des deux types de calcul.

Il faut toutefois signaler que les valeurs de ε'_s obtenues à partir des diagrammes de COLE-COLE diffèrent légèrement des valeurs obtenues par le calcul ; l'écart cependant est faible puisqu'il est inférieur à 3 % .
Quant à ε'_d , les valeurs obtenues à partir du diagramme et à partir du calcul sont identiques.

TABLEAU 13

$(t = -20,9°C)$

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1,37	1,95	2,92	4,63	8,00	15,63	37,04	125	1.000	
ε'_s	3,34	4,57	6,42	9,27	13,72	20,66	31,30	46,95	68,76	97,40
$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2}$	1,37	1,95	2,91	4,63	8,00	15,63	37,05	125	1.000,6	
ε'_d	2,554	2,609	2,665	2,722	2,780	2,838	2,897	2,957	3,018	3,08
$\left(\frac{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2}$	1,37	1,95	2,91	4,63	8,04	15,63	36,89	124	988,39	

e) Conclusions.

Si l'on considère le cas où la phase dispersée présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE, l'analyse numérique de la formule de T. HANAI permet de mettre en évidence l'existence d'une relaxation pour les émulsions correspondantes.

Quel que soit Φ, la permittivité complexe ε^* de l'émulsion est représentable par une relation de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{(1-\bar{\alpha})}}$$

analogue à une représentation de DEBYE.
($\bar{\alpha}$ est petit et dépend de la valeur de Φ).
ε'_d et ε'_s, respectivement permittivité de l'émulsion aux plus hautes fréquences et aux plus basses fréquences vérifient les relations limites déduites de la théorie de T. HANAI.

Le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion ($\bar{\tau} = \frac{1}{2\pi\nu_c}$) est de la forme :

$$\bar{\tau} = \bar{B}\, e^{\bar{u}/kT}$$

$\bar{u}$, paramètre positif ayant les dimensions d'une énergie, est défini comme l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion.

La valeur de $\bar{u}$, pratiquement indépendante de Φ , est sensiblement égale à la valeur $\overline{u_1}$ de l'énergie d'activation d'A. D. D. de la phase dispersée.

$\bar{B}$ dépend de la valeur de Φ , fraction volumique de la phase dissée ; $\bar{B}$ est d'autant plus grand que Φ est plus grand.

D) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNE DOUBLE ABSORPTION, PAR CONDUCTION ET DIPOLAIRE DEBYE, LES DEUX DOMAINES D'ABSORPTION ETANT DISJOINTS.

Par cette étude, nous avons résolu l'équation de T. HANAI ,

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

en calculant $\varepsilon^* = \left(H \left[\varepsilon^*_1 \right] \right)_{(\Phi, \varepsilon'_2)}$, ε^*_1 étant de la forme :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1d} + \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{1d}}{1 + j\omega\overline{\tau_1}} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_o}$$

Nous avons choisi pour ε'_{1d} , ε'_{1s} et $\overline{\tau_1}$ les valeurs relatives à l'eau pure à 25° C, soit :

$$\varepsilon'_{1d} = 5 \qquad \varepsilon'_{1s} = 78 \qquad \overline{\tau_1} = 7,95 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Quant à la conductivité, nous avons pris $\chi_{1s} = 10^{-3}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, valeur donnée généralement pour de l'eau faiblement ionisée.

Avec cette valeur de χ_{1s} , les domaines de fréquences relatifs à l'absorption par conductivité et à l'A. D. D. sont pratiquement disjoints (pour $\nu = 10^8$ Hz , on a $\varepsilon''_{Cond.} \simeq 0,2$ et $\varepsilon''_{A.D.D.} \simeq 0,03$).

L'analyse de la formule de T. HANAI met en évidence l'existence de deux relations nettement différenciées, dont les domaines de fréquences respectifs sont disjoints.

a) Caractères généraux de la double relaxation.

Quelle que soit la fraction volumique Φ , la variation de la permittivité complexe relative $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ d'une émulsion se caractérise, lorsque la fréquence augmente :

- par une décroissance de ε' : ε' part d'une valeur limite ε'_ℓ , passe par une valeur de palier ε'_s et aboutit à une valeur limite ε'_d . (Fig. 14 a et 15 a).

- par une courbe à deux maxima pour ε'' : ε'' part de 0 , passe par un maximum puis par un minimum voisin de 0 , repasse par un maximum pour tendre finalement vers 0 (Fig. 14 b , 15 b et 16).

De plus, pour $\Phi \leqslant 0,70$, la courbe représentant les variations de ε'' en fonction de ε' est assimilable à deux demi-cercles tangents au point d'abscisse ε'_s (Fig. 17 a).

b) Etude comparée des deux relaxations.

Nous désignerons par première relaxation celle qui se situe dans le domaine des plus basses fréquences, et par deuxième relaxation celle qui se situe dans le domaine des plus hautes fréquences.

Le premier domaine est caractérisé par les valeurs limites de la permittivité à ses extrêmités, ε'_ℓ et ε'_s .

L'analyse du tableau n° 14 montre que les variations de ε'_ℓ en fonction de Φ sont correctement représentées par la relation :

$$\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

et celles de ε'_s par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

Si l'on compare ce résultat à ceux obtenus en B , on voit que le premier domaine de relaxation est caractéristique de l'absorption par conduction de la phase dispersée.

Fig. 14-a

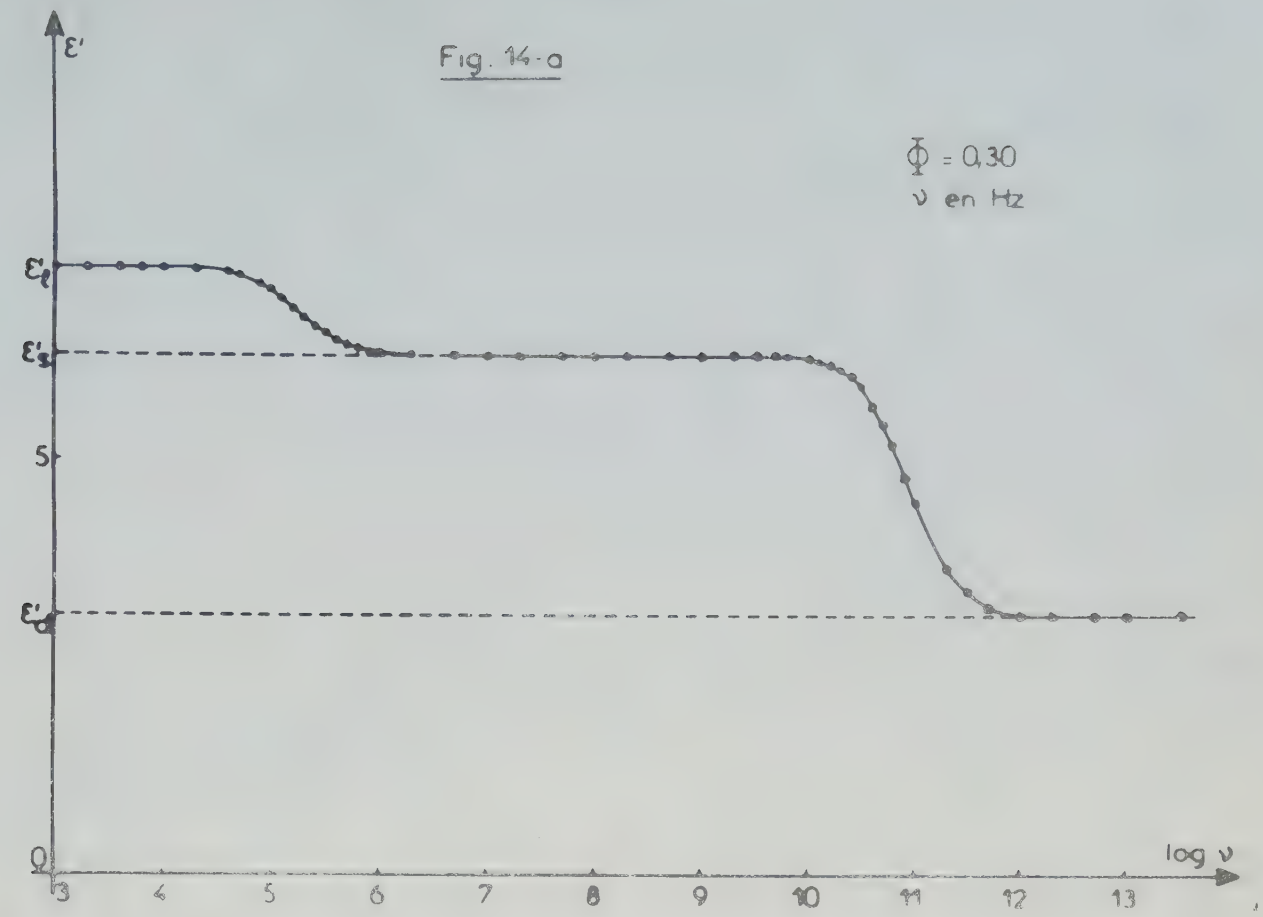
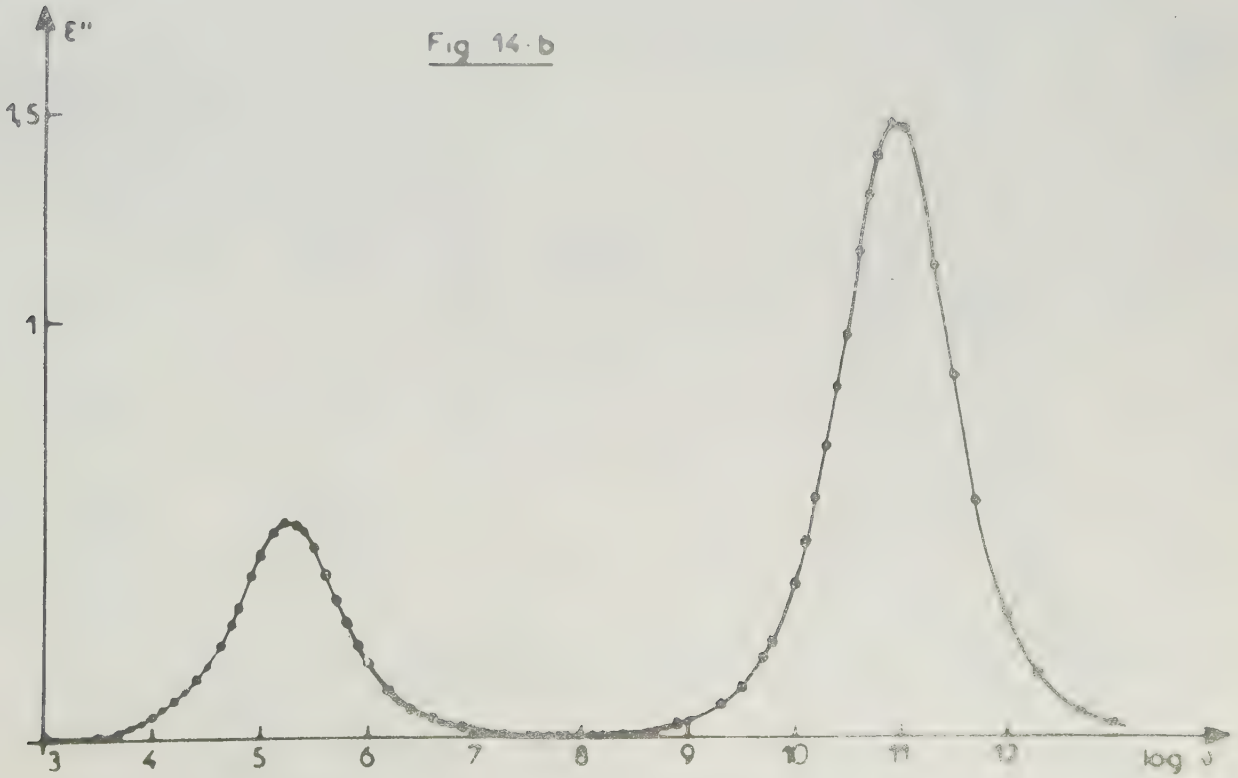


Fig 14-b



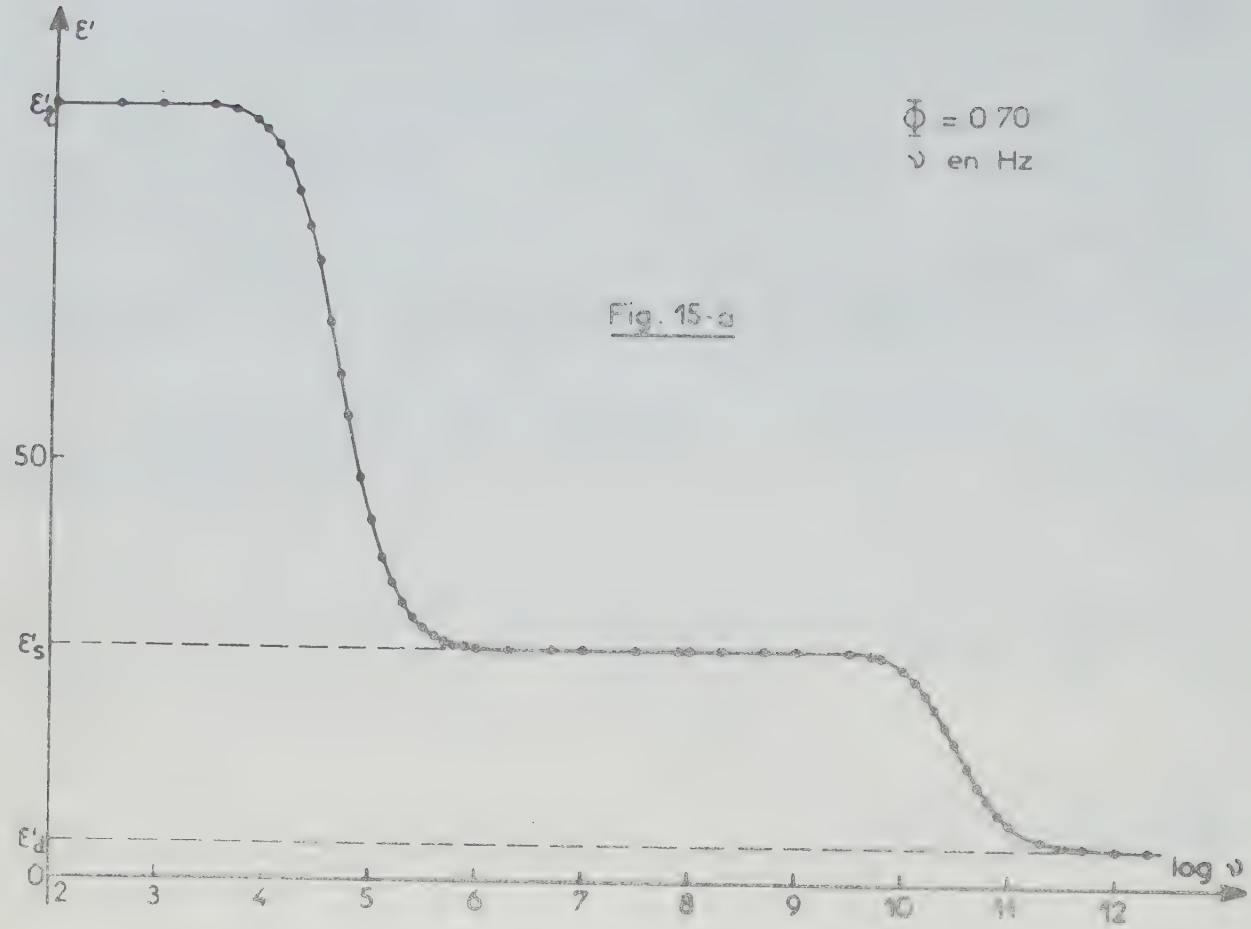


Fig. 15-a

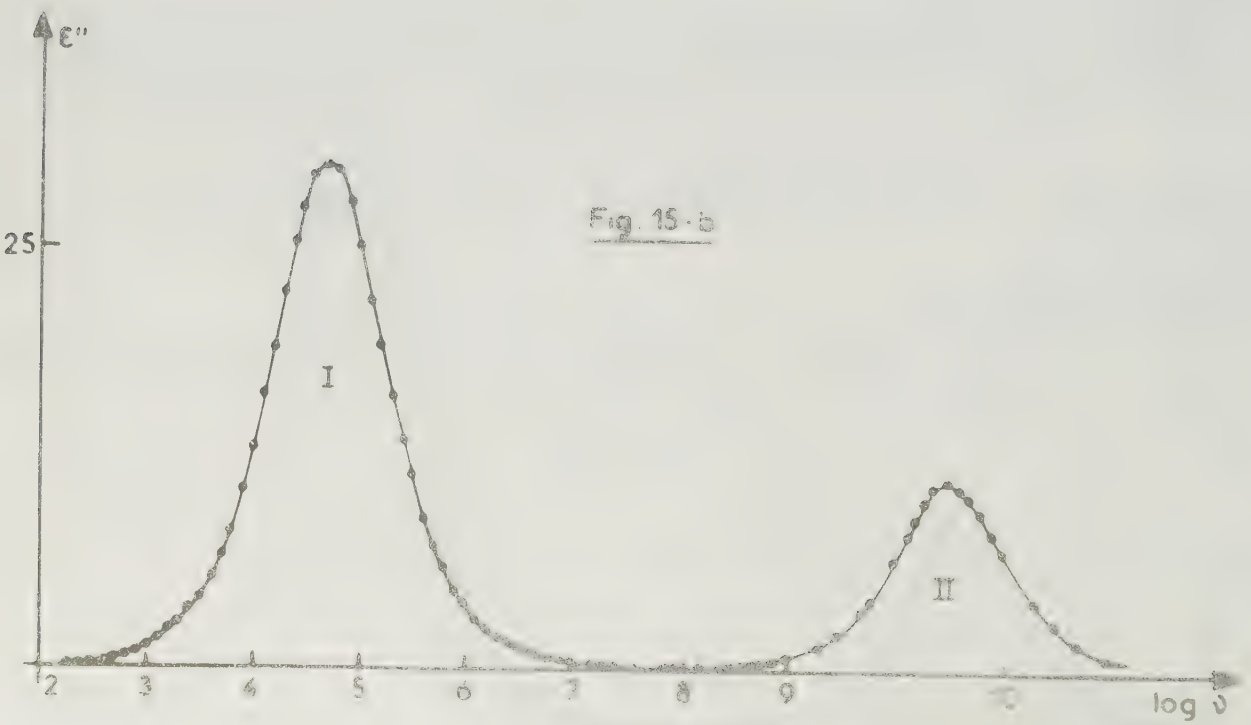
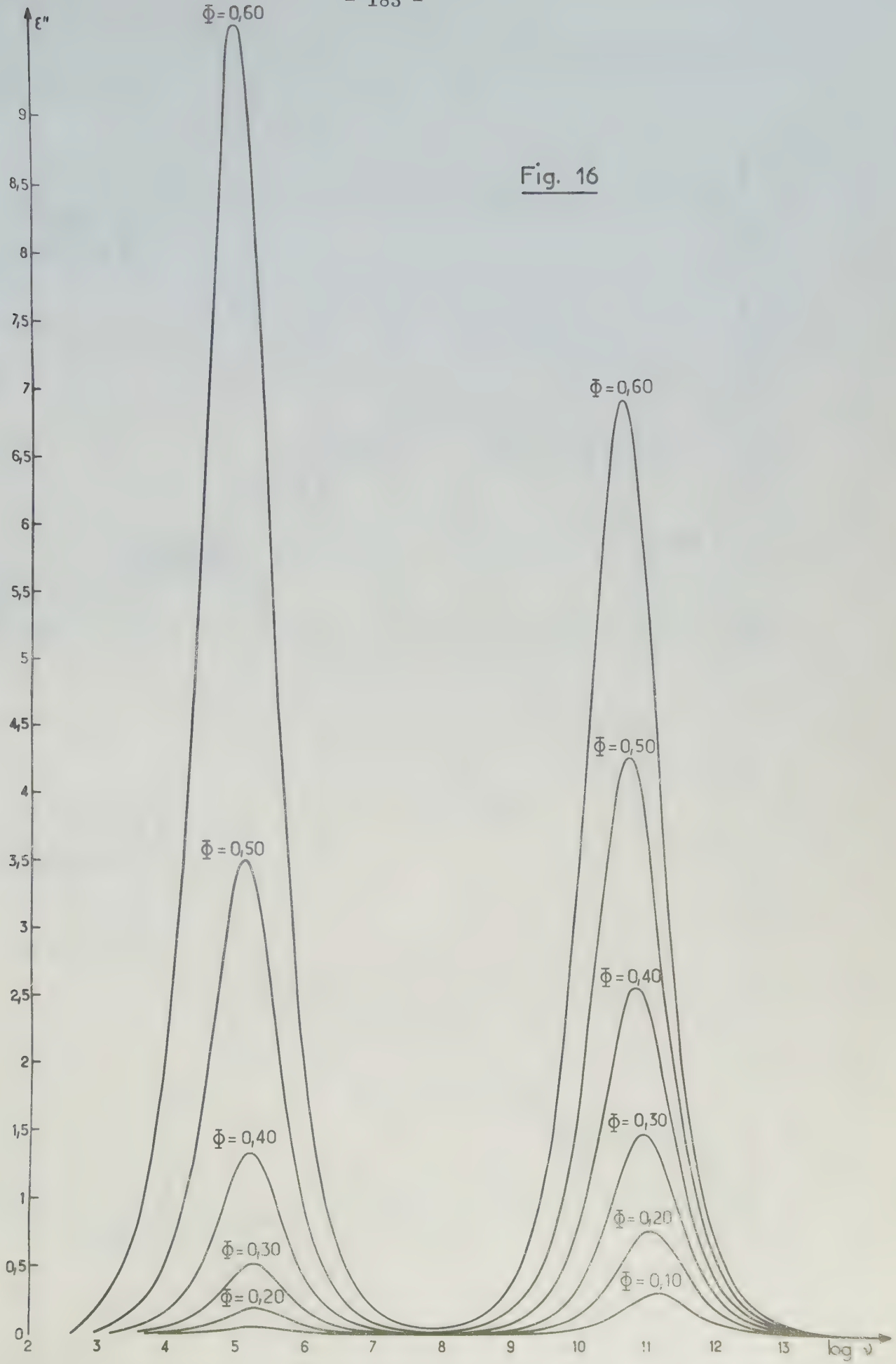
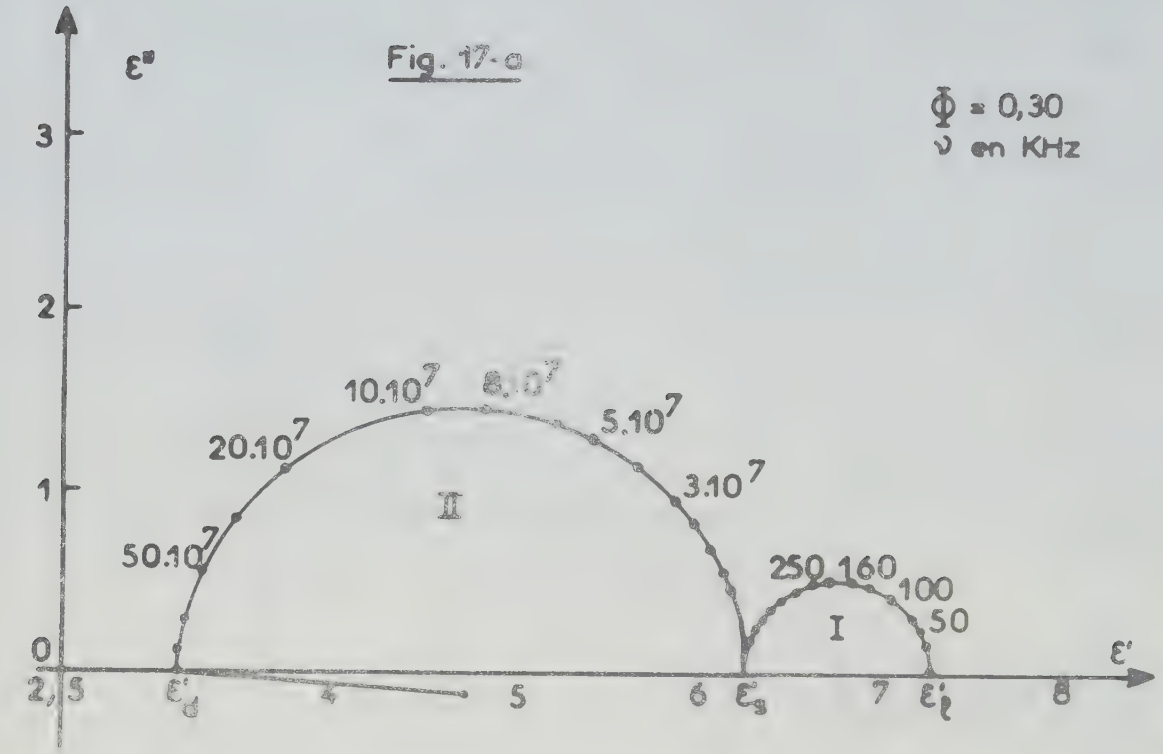


Fig. 15-b

Fig. 16


ε"
Φ = 0,60
Φ = 0,50
Φ = 0,40
Φ = 0,30
Φ = 0,20
Φ = 0,60
Φ = 0,50
Φ = 0,40
Φ = 0,30
Φ = 0,20
Φ = 0,10
9
8,5
8
7,5
7
6,5
6
5,5
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
log ν


ε"
Fig. 17-a
Φ = 0,30
ν en KHz
3
2
1
0
2,5
ε'd
4
5
6
ε's
7
ε'ℓ
8
ε'
10.10^7
8.10^7
5.10^7
20.10^7
3.10^7
50.10^7
250
160
100
50
I
II

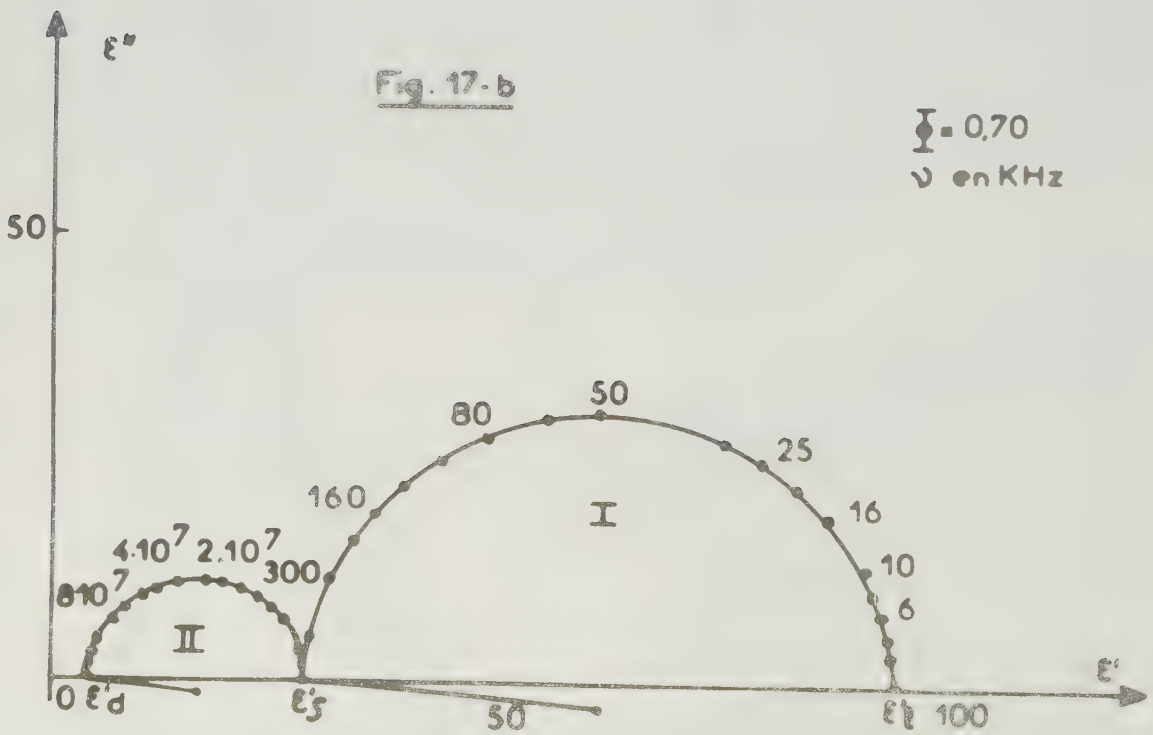

ε"
Fig. 17-b
Φ = 0,70
ν en KHz
50
0 ε'd
ε's
50
ε'ℓ 100
ε'
80
50
25
160
16
10
6
4.10^7
2.10^7
300
8.10^7
I
II

TABLEAU 14

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1,37	1,95	2,92	4,63	8,00	15,63	37,04	125	1.000	
ε'_ℓ	3,43	4,88	7,27	11,55	19,96	39,00	92,41	312,2	2.494,1	
$\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_2}$	1,37	1,95	2,91	4,62	7,98	15,60	36,96	124,9	997,6	
ε'_s	3,32	4,50	6,25	8,88	12,85	18,82	27,58	39,96	56,64	78
$\left(\frac{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2}$	1,37	1,95	2,91	4,63	8,00	15,63	37,04	124,96	1.000,5	
ε'_d	2,69	2,90	3,12	3,35	3,59	3,85	4,11	4,40	4,69	5
$\left(\frac{\varepsilon'_{1d}-\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d}-\varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2}$	1,36	1,96	2,93	4,66	8,00	15,82	36,44	127	984	

TABLEAU 15

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
ε''_{m_I}	0,05	0,19	0,51	1,34	3,50	9,60	30	118	1.011	
$\varepsilon''_{m_{II}}$	0,30	0,76	1,47	2,57	4,30	6,90	11	17,50	26	36,5

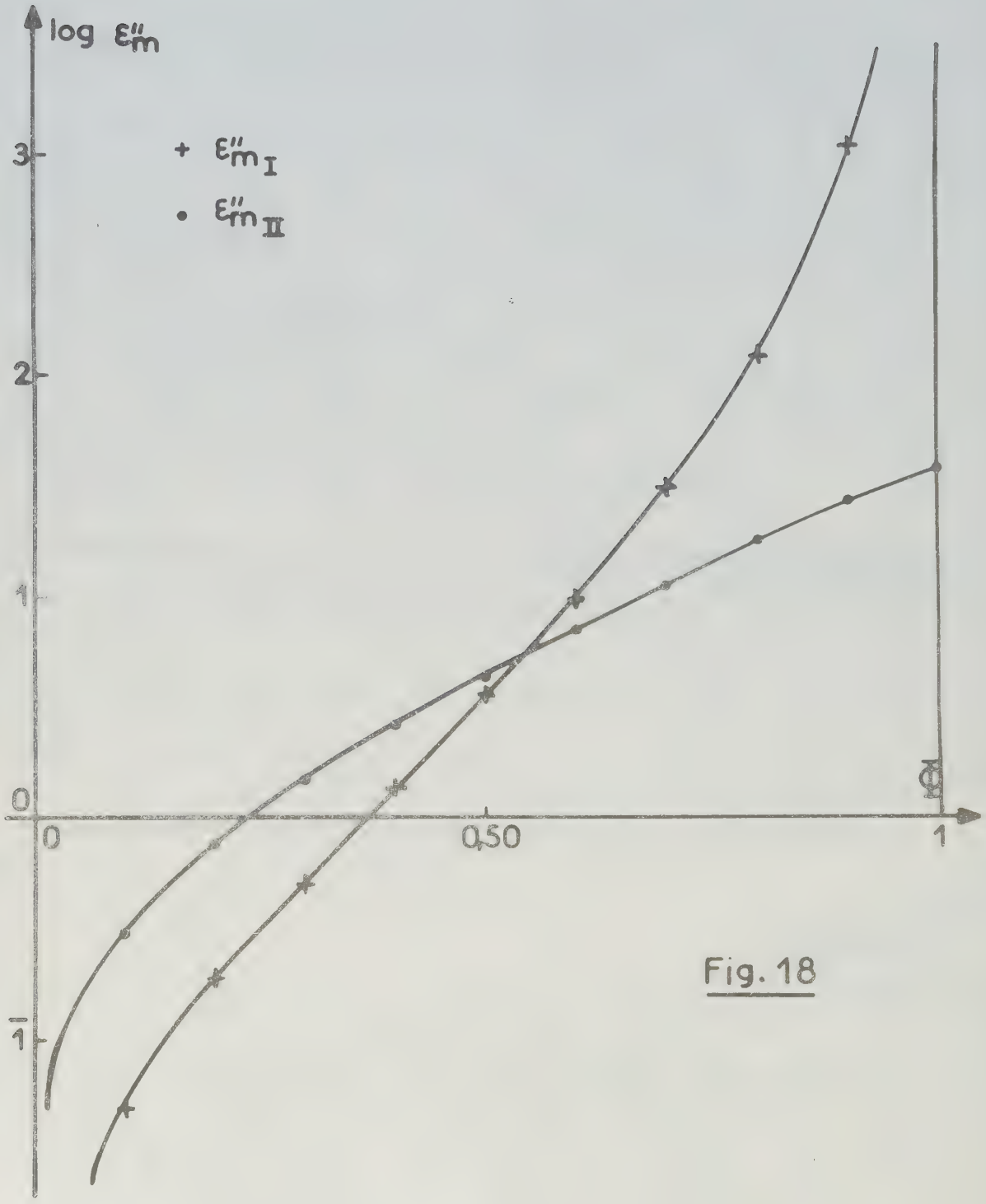


Fig. 18

Le deuxième domaine de relaxation est caractérisé par les valeurs limites de ε^* à ses extrêmités , ε'_s et ε'_d .

On sait que les variations de ε'_s en fonction de Φ sont correctement représentées par la relation :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Quant aux variations de ε'_d en fonction de Φ , l'analyse du tableau n° 14 montre qu'elles sont correctement représentées par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

Si l'on compare ce résultat à ceux obtenus en C , on voit que le deuxième domaine de relaxation est caractéristique de l'A. D. D. de la phase dispersée.

L'étude comparée de l'intensité des deux absorptions (Tableau n°15, Fig. n°16 et Fig. n°18) montre que pour $\Phi < 0,54$ l'intensité de la deuxième absorption est plus grande que l'intensité de la première absorption ; pour $\Phi > 0,54$ c'est l'inverse qui se produit.

Pour $\Phi = 0,54$ l'intensité des deux absorptions est la même.

c) Conclusions.

Si l'on considère le cas où la phase dispersée présente une double absorption, une absorption par conduction et une absorption dipolaire DEBYE, l'analyse numérique de la formule de T. HANAI permet de mettre en évidence l'existence d'une double relaxation pour les émulsions correspondantes.

Pour $\Phi \leq 0,70$ la permittivité relative complexe de l'émulsion est représentable par une double formule de DEBYE :

$$\varepsilon^* \quad \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{(1-\bar{\alpha})}} + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

ε'_d valeur limite de la permittivité de l'émulsion aux hautes fréquences vérifie la relation :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

ε'_s valeur de la permittivité de l'émulsion aux moyennes fréquences vérifie la relation :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

ε'_ℓ valeur de la permittivité limite de l'émulsion aux plus basses fréquences vérifie la relation :

$$\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

$\bar{\tau}$ est le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion pour le domaine de relaxation situé en hautes fréquences et correspondant à l'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

τ est le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion pour le domaine de relaxation situé en basses fréquences et correspondant à l'absorption par conduction de la phase dispersée.

Les deux domaines de relaxation étant disjoints, on peut définir pour l'émulsion deux énergies d'activation de relaxation, u pour le premier domaine, et $\bar{u}$ pour le second, rendant compte respectivement de l'énergie d'activation de conductivité u_1 et de l'énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE $\bar{u}_1$ de la phase dispersée.

E) LA PHASE DISPERSEE PRESENTE UNE DOUBLE ABSORPTION, PAR CONDUCTION ET DIPOLAIRE DEBYE, LES DEUX DOMAINES D'ABSORPTION SE RECOUVRANT

Nous avons dans ce cas résolu l'équation de T. HANAI

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

en calculant $\varepsilon^* = \left(H \left[\varepsilon^*_1 \right] \right)_{(\Phi,\ \varepsilon'_2)}$, ε^*_1 étant de la forme :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1d} + \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{1d}}{1 + j\omega\overline{\tau}_1} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_o}$$

et χ_{1s} ayant des valeurs suffisamment grandes pour que l'absorption par conduction et l'absorption dipolaire ne soient pas simultanément négligeables dans un domaine de fréquences donné.

On a donc ainsi un recouvrement partiel des domaines d'absorption par conduction et d'absorption dipolaire DEBYE.

Cette situation se rencontre notamment dans le cas de la glace, qui présente toujours une conductivité appréciable.

Nous avons donc considéré le cas de dispersions de particules de glace supposées sphériques et isotropes au sein d'un milieu continu, en faisant l'hypothèse que l'existence d'une absorption par conduction ne modifie pas les paramètres relatifs à l'absorption dipolaire DEBYE de la glace ; en d'autres termes, la permittivité complexe ε^*_1 de la phase dispersée s'écrivant :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1_{A.D.D.}} - j \left(\varepsilon''_{1_{A.D.D.}} + \varepsilon''_{1_{Cond.}} \right)$$

Nous avons supposé que l'existence de $\varepsilon''_{1_{Cond.}}$ ne modifie pas les valeurs de $\varepsilon'_{1_{A.D.D.}}$ et $\varepsilon''_{1_{A.D.D.}}$.

Nous avons choisi pour $\varepsilon'_{1_{A.D.D.}}$ et $\varepsilon''_{1_{A.D.D.}}$ les valeurs fournies par R.P. AUTY et R.H. COLE : énergie d'activation égale à 0,575 eV (Cf. § C).

En ce qui concerne les valeurs de $\varepsilon''_{1_{Cond.}} = \frac{\chi_{1s}}{\omega \varepsilon_o}$ nous avons considéré plusieurs cas, correspondant à différentes situations possibles.

En effet, la conductivité de la glace varie considérablement suivant le taux d'impuretés qui y sont introduites, ce qui provoque un recouvrement plus ou moins grand des domaines d'absorption par conduction et d'absorption dipolaire DEBYE.

Un bon moyen d'évaluer le degré de recouvrement des deux domaines d'absorption est de comparer les valeurs de $\varepsilon''_{1_{Cond.}}$ et $\varepsilon''_{1_{A.D.D.}}$ pour la fréquence du maximum d'absorption dipolaire DEBYE.

Nous dirons que l'on a un "recouvrement moyen" lorsque les valeurs de $\varepsilon''_{1_{Cond.}}$ et de $\varepsilon''_{1_{A.D.D.}}$ sont du même ordre de grandeur.
Un "recouvrement faible" correspond à des valeurs de $\varepsilon''_{1_{Cond.}}$ de l'ordre de ou inférieures à $\frac{\varepsilon''_{1_{A.D.D.}}}{10}$. Un "recouvrement fort" correspond à des valeurs de $\varepsilon''_{1_{Cond.}}$ de l'ordre de ou supérieures à $10\ \varepsilon'_{1_{A.D.D.}}$

Dans le cas envisagé (glace) un recouvrement faible correspond à des valeurs de conductivité de l'ordre de $4.10^{-7}\ \Omega^{-1}.\ m^{-1}$ à 0°C, valeur indiquée par C. JACCARD pour la conductivité de la glace "pure".

Un recouvrement fort correspond à des valeurs de conductivité de l'ordre de $2.10^{-4}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$ à 0°C, valeur indiquée par C. JACCARD pour la conductivité de la glace dotée d'acide fluorhydrique, de concentration égale à $1,7.10^{24}\ m^{-3}$.

Un recouvrement moyen correspond à des valeurs de conductivité de l'ordre de $10^{-5}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$ intermédiaires entre les valeurs indiquées ci-dessus.

D'autre part, l'analyse de la littérature montre que le spectre des énergies d'activation de conductivité de la glace est très large (de 0,68 eV à 0,22 eV) de plus, des mesures effectuées au laboratoire, en particulier par

G. EVRARD, montrent que l'énergie d'activation des émulsions de glace obtenues par rupture de surfusion d'émulsions d'eau évoluent dans le temps, l'évolution se caractérisant par une rotation de la droite d'absorption autour de son point de température 0°C .

Nous avons donc tenu compte de ces observations et, pour chacun des recouvrements, nous avons supposé que l'énergie d'activation de conductivité pouvait avoir plusieurs valeurs (0,57 eV ; 0,37 eV ; 0,22 eV), la conductivité ayant cependant une valeur unique à $t = 0°C$ dans chaque type de recouvrement.

On peut ainsi étudier non seulement l'influence sur la relaxation de l'émulsion de l'intensité de la conductivité mais également l'influence de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

I ."RECOUVREMENT FAIBLE".

Ce cas s'apparente à celui envisagé au § D ; en effet, les courbes $\varepsilon' = f(\log \nu)$ et $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ sont perturbées, dans le domaine des basses fréquences, par rapport aux courbes correspondantes du § C mais on peut encore définir deux relaxations nettement différenciées.

Dans ce qui suit, après avoir décrit les caractères généraux de la relaxation, nous donnons les valeurs de l'énergie d'activation, et indiquons les déviations observées par rapport au cas où la phase dispersée présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE.

a) Caractères généraux de la relaxation .

Quelles que soient les valeurs de la fraction volumique Φ , de la température, et de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée, la variation de la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ d'une émulsion se caractérise lorsque la fréquence augmente par :

- une décroissance de ε'
- une augmentation puis une diminution de ε''

Les courbes représentant les variations de ε' et ε'' en fonction du logarithme de la fréquence ν ont la même allure que celles qui correspondent au cas où la phase dispersée présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE (Cf. § C).

Toutefois, on observe dans le domaine des plus basses fréquences

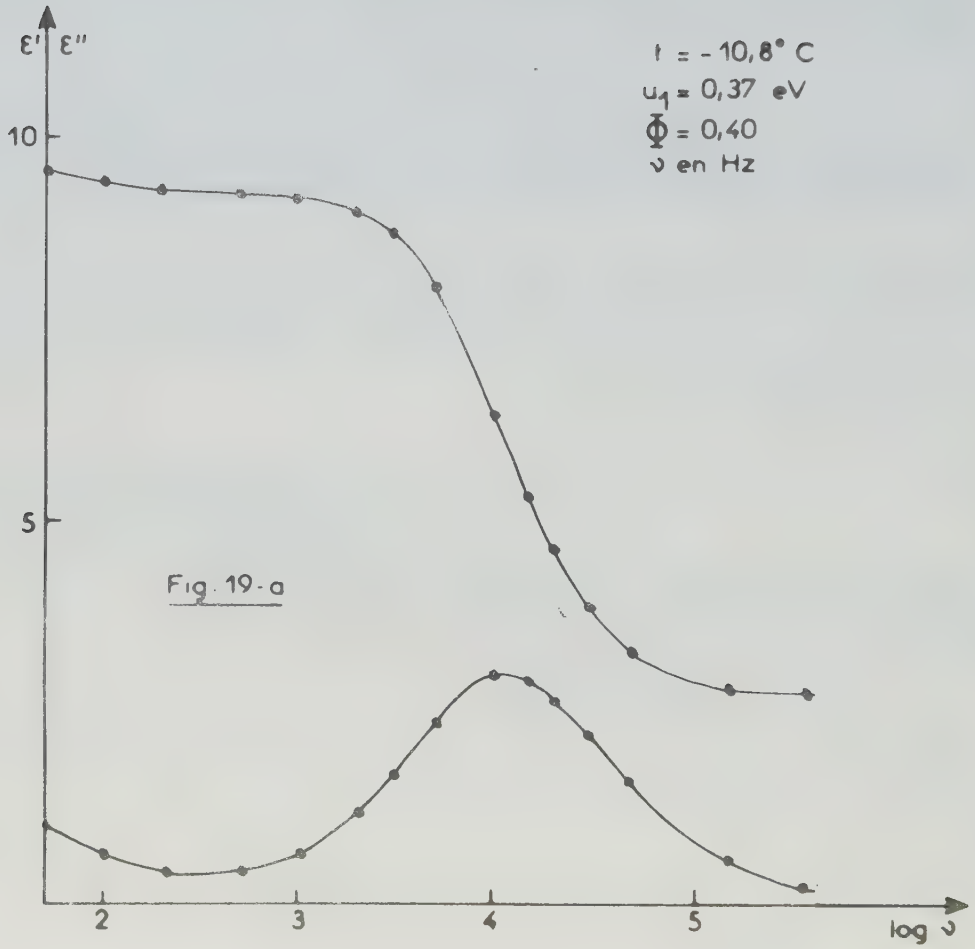


Fig. 19-a

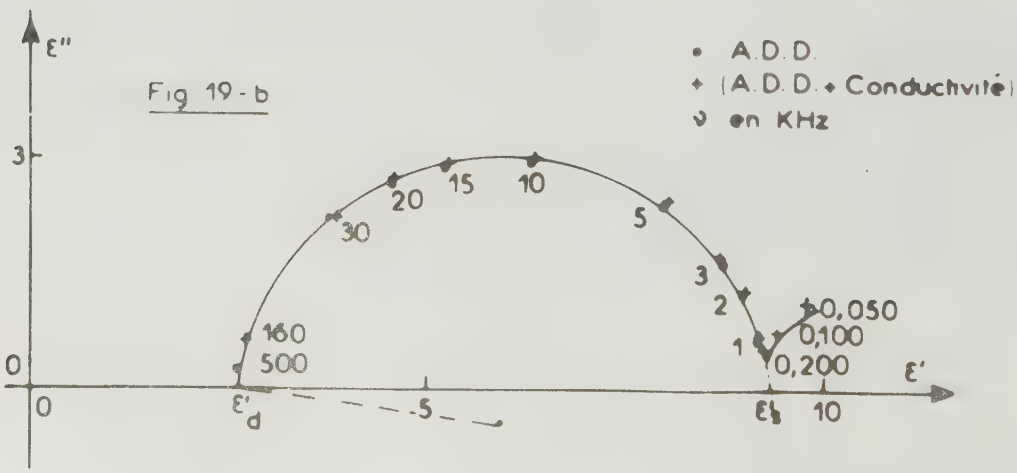


Fig. 19-b

une augmentation de ε' et ε'' lorsque ν diminue (Fig. 19).

De plus, quel que soit Φ, la courbe représentant les variations de ε'' en fonction de celles de ε' est assimilable à un arc de cercle, sauf dans la région des plus basses fréquences où l'on remarque l'existence d'une branche ascendante, d'autant plus marquée que la conductivité est plus forte (Fig. 19).

Cependant la présence de la conductivité n'affecte pratiquement pas le paramètrage en fréquence des points sur l'arc de cercle, la fréquence de relaxation ν_c étant inchangée par rapport au cas d'une absorption dipolaire DEBYE pure (cf. Fig 19b et 9b).

b) Influence de la température et de la fraction volumique.

L'influence de la température et de la fraction volumique sur la fréquence de relaxation ν_c est la même que dans le cas d'une absorption dipolaire DEBYE pure.

Les valeurs de $\log \nu_c$ sont identiques à celles consignées dans le tableau n° 11.

La fréquence de relaxation ν_c étant de la forme :

$$\nu_c = \bar{A}\ e^{-\bar{u}/kT}$$

on peut définir une énergie d'activation de relaxation $\bar{u}$, qui rend compte de l'énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée, et cela quelle que soit la fraction volumique Φ, comme au § C.

Le coefficient $\bar{A}$ est le même que dans le cas d'une absorption dipolaire DEBYE pure.

c) Conclusions.

Dans le cas où la phase dispersée présente une double absorption, le couplage entre l'absorption dipolaire DEBYE et l'absorption par conduction étant "faible", on peut définir pour une émulsion, une relaxation de type DEBYE, rendant compte de l'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

Les déformations des courbes $\varepsilon' = f(\log \nu)$, $\varepsilon'' = f(\log \nu)$

et $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ dans le domaine des plus basses fréquences (branche ascendante du diagramme de COLE-COLE par exemple) indiquent que l'on pourrait observer, dans le domaine des très basses fréquences, une seconde relaxation, caractéristique de l'absorption par conduction de la phase dispersée.

On a donc, comme dans le cas du paragraphe D, deux relaxations distinctes caractérisables par deux énergies d'activation nettement différenciées, $\bar{u}$ et u rendant compte respectivement de l'énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE, et de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

II. "RECOUVREMENT MOYEN".

Ce cas est complexe, car les caractéristiques de la relaxation observée dépendent de la température et de la fraction volumique Φ de la phase dispersée.

Dans ce qui suit, nous nous efforcerons, sans entrer dans le détail, de dégager les principaux résultats obtenus.

a) Cas des fractions volumiques inférieures à 0,50

Les résultats obtenus pour Φ allant de 0,20 à 0,40 étant similaires, malgré quelques petites différences, nous indiquerons dans ce qui suit les caractéristiques générales de l'absorption et les valeurs d'énergie d'activation de la relaxation, pour ce groupe de fractions volumiques.

a_1) L'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0,57 eV :

Les courbes $\varepsilon' = f(\log \nu)$ et $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ ont la même allure que celles caractérisant une relaxation de type dipolaire DEBYE, malgré les déformations observables dans la région des basses fréquences (Fig. 20).

Cependant, le diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ est une courbe à un maximum, qui n'est pas assimilable à un arc de cercle (Fig. 21).

Les deux relaxations, (correspondant aux deux types d'absorption de la phase dispersée), qui seraient observables dans le cas d'un couplage nul ou faible, se trouvent ici "noyées" l'une dans l'autre ; leur composition fournit une relaxation unique qui ne répond pas aux critères d'une absorption de type dipolaire DEBYE.

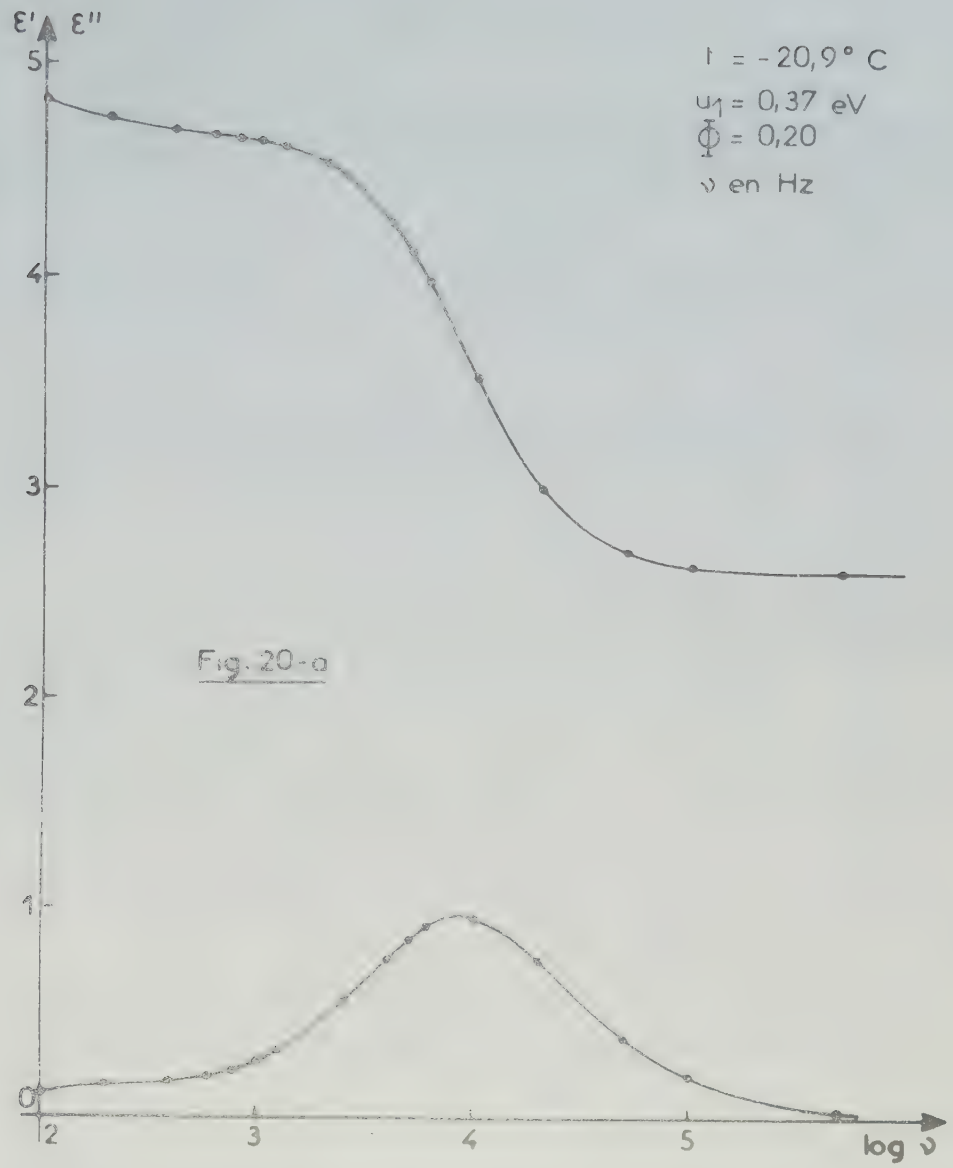


Fig. 20-a

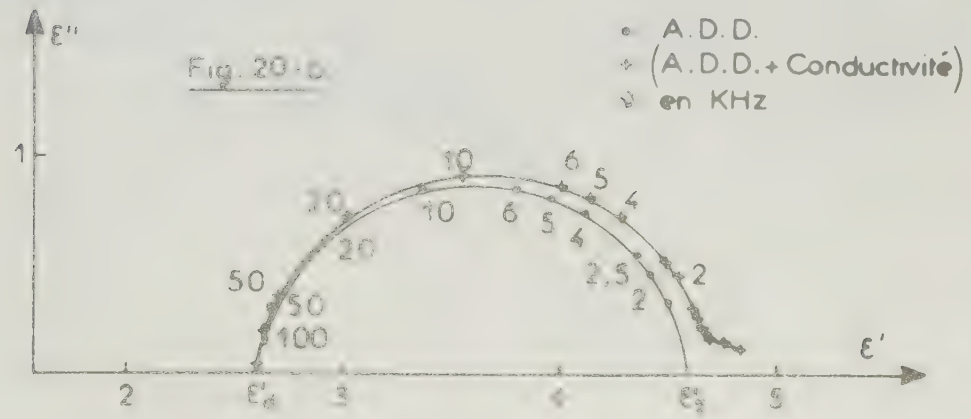


Fig. 20-b

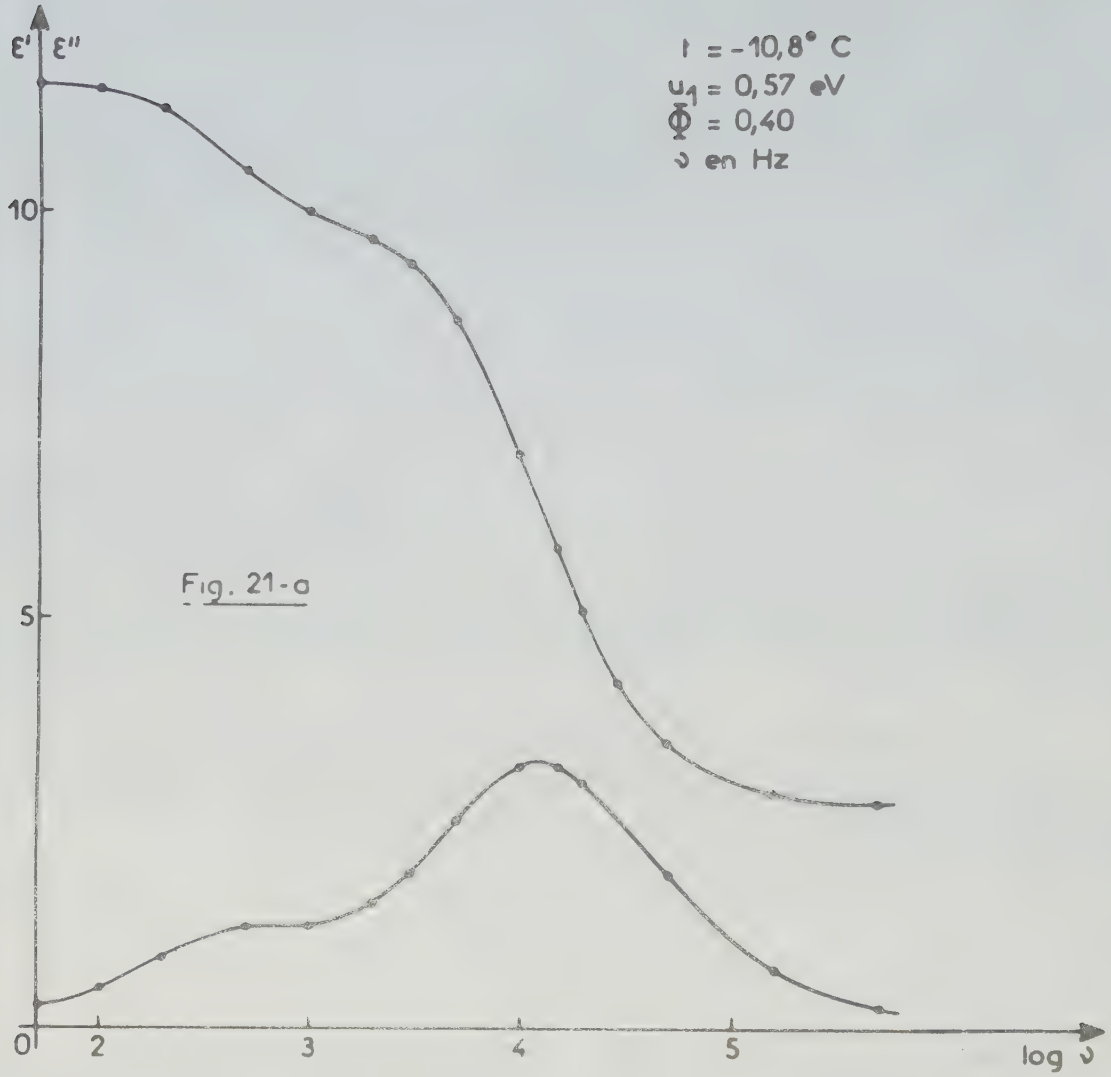


Fig. 21-a

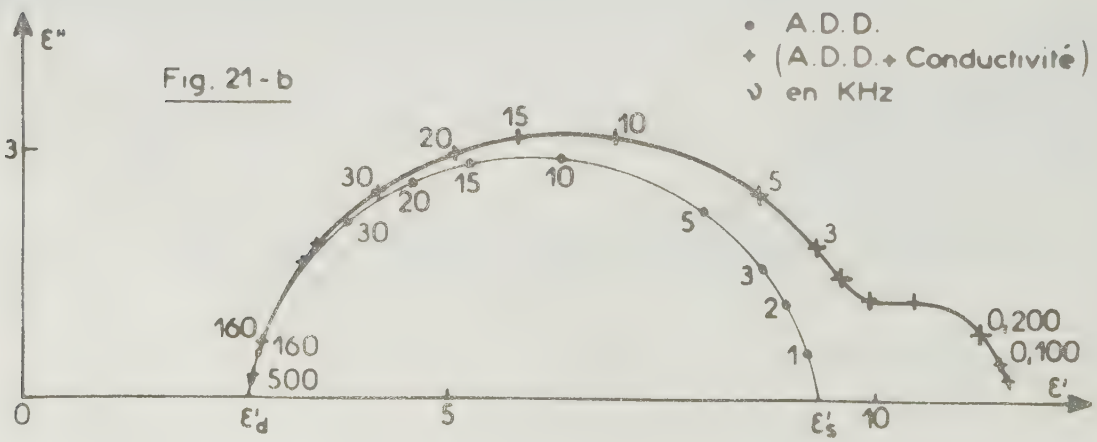


Fig. 21-b

La valeur de ε'' au maximum d'absorption est un peu plus forte que dans le cas où la phase dispersée présente une A. D. D. pure
(0,96 au lieu de 0,93 pour $\Phi = 0,20$ à $t = -20,9°C$
3,20 au lieu de 2,95 pour $\Phi = 0,40$ à $t = -10,8°C$)

La valeur de ε' relative aux hautes fréquences est égale à ε'_d, ce qui est normal puisque aux hautes fréquences l'absorption par conduction devient nulle.

La valeur de $\varepsilon'_{B.F.}$ relative aux plus basses fréquences est supérieure à ε'_s. (Fig. 21).

On définit, comme précédemment, la fréquence de relaxation ν_c par la valeur de ν pour laquelle l'absorption est maximum.
(La détermination de ν_c se fait dans ce cas à partir de la courbe $\varepsilon'' = f(\log \nu_c)$.

Les valeurs de ν_c obtenues sont légèrement supérieures aux valeurs de ν_c relatives au cas où la phase dispersée présente une absorption dipolaire DEBYE pure, ainsi qu'en témoigne le tableau ci-après :

TABLEAU 16

		log ν_c					
t° C / Φ		- 0,1	- 10,8	- 20,9	- 32	- 38	- 44,7
0,20	A. D. D. (§ C)	4,73	4,32	3,88	3,35	3,10	2,72
	A. D. D. + Cond.	4,81	4,39	3,95	3,40	3,13	2,80
0,30	A. D. D. (§ C)	4,62	4,20	3,77	3,23	2,98	2,60
	A. D. D. + Cond.	4,64	4,24	3,81	3,28	3,01	2,65
0,40	A. D. D. (§ C)	4,49	4,06	3,63	3,10	2,84	2,46
	A. D. D. + Cond.	4,50	4,09	3,66	3,13	2,85	2,49

Si l'on porte dans un diagramme, à Φ donné, log ν_c en fonction de l'inverse de la température absolue T correspondante, les points définissent une droite (Fig. 22).

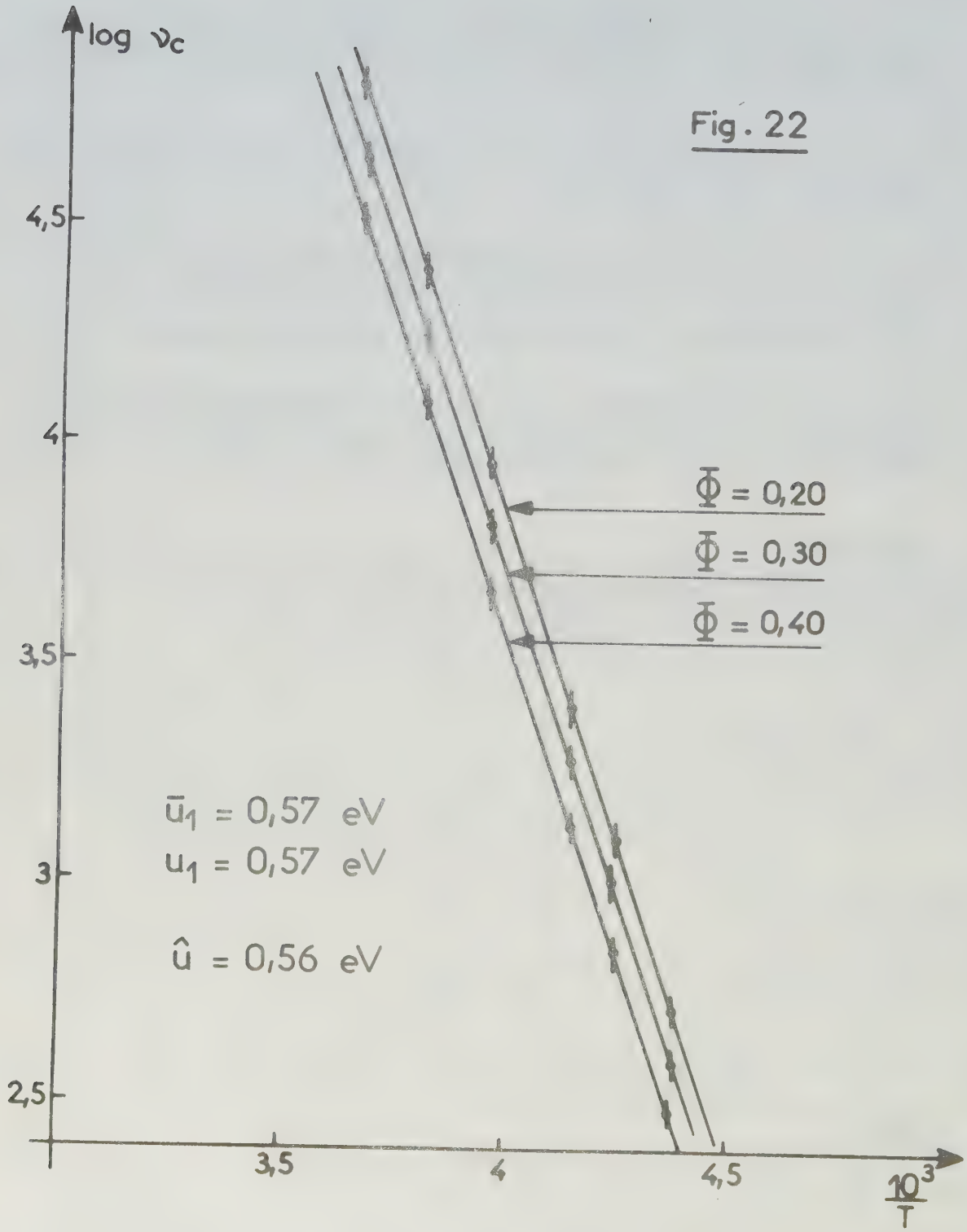

log ν_c
4,5
4
3,5
3
2,5
3,5
4
4,5
$\frac{10^3}{T}$
$\Phi = 0,20$
$\Phi = 0,30$
$\Phi = 0,40$
$\bar{u}_1 = 0,57$ eV
$u_1 = 0,57$ eV
$\hat{u} = 0,56$ eV

Fig. 22

On est donc conduit à écrire que ν_c vérifie une relation de la forme :

$$\nu_c = \hat{A}\ e^{-\hat{u}/kT}$$

$\hat{u}$ étant défini comme l'énergie d'activation de la relaxation.

La valeur de $\hat{u}$, calculée à partir des droites d'absorption, est indépendante de Φ et égale à 0,56 eV .

a_2) L'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0,37 eV .

Les caractéristiques générales de la relaxation sont les mêmes que pour le cas précédent ; cependant les déformations aux basses fréquences des courbes $\varepsilon' = f(\log \nu)$, $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ et $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ sont plus accentuées (Fig. 23 et 24).

Comme précédemment, on peut définir une fréquence de relaxation ν_c à chaque température, pour chaque fraction volumique ; les valeurs de $\log \nu_c$ sont consignées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 17

		log ν_c					
t° C / Φ		- 0,1	- 10,8	- 20,9	- 32	- 38	- 44,7
0,20	A. D. D. (§ C)	4,73	4,42	3,88	3,35	3,10	2,72
	A. D. D. + Cond.	4,81	4,40	4,04	3,55	3,30	3,00
0,30	A. D. D. (§ C)	4,62	4,20	3,77	3,23	2,98	2,60
	A. D. D. + Cond.	4,64	4,26	3,87	3,41	3,14	2,85
0,40	A. D. D. (§ C)	4,49	4,06	3,63	3,10	2,84	2,46
	A. D. D. + Cond.	4,50	4,10	3,70	3,23	2,95	2,67

Si l'on porte dans un diagramme, à Φ donné, $\log \nu_c$ en fonction de l'inverse de la température absolue T correspondante, les points définissent une droite (Fig. 25).

ν_c vérifie donc une relation de la forme : $\nu_c = \hat{A}\ e^{-\hat{u}/kT}$

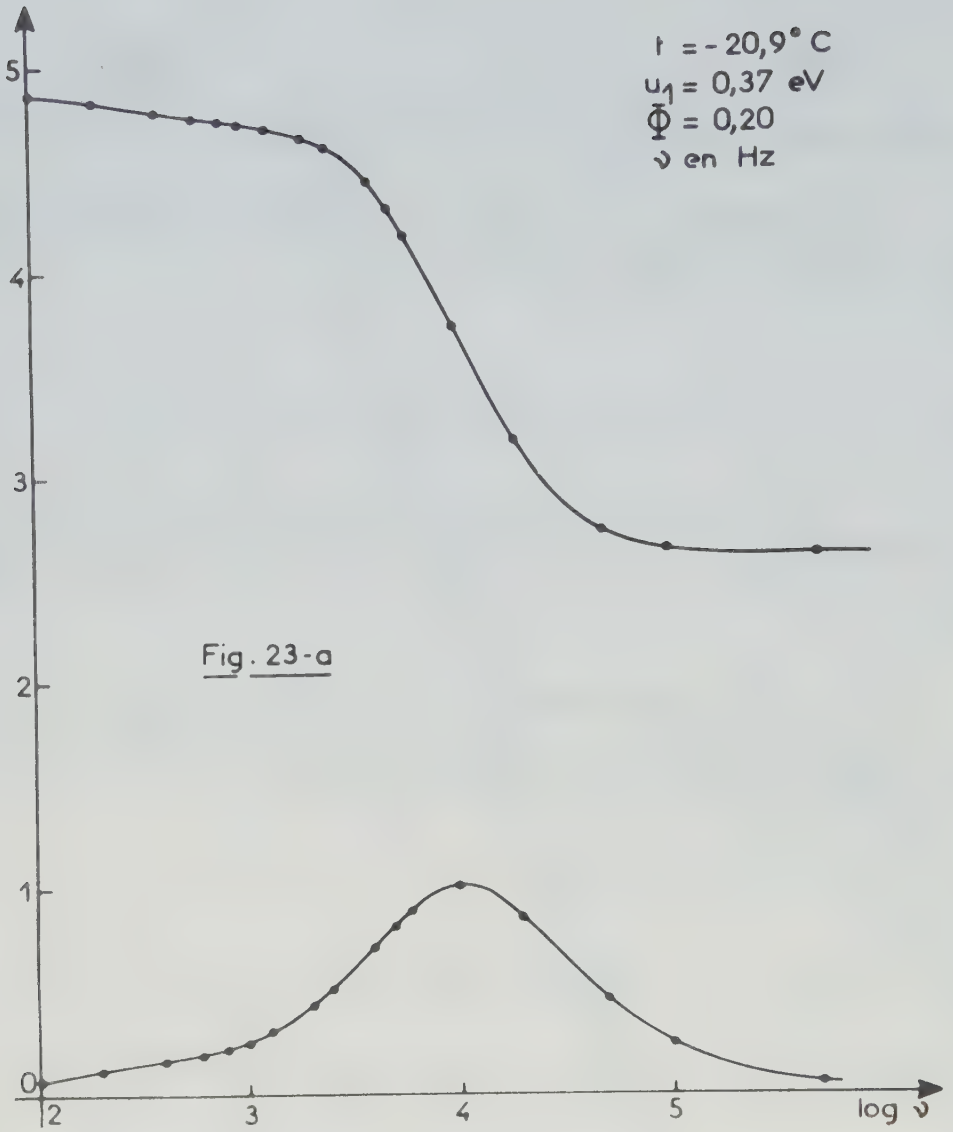


Fig. 23-a

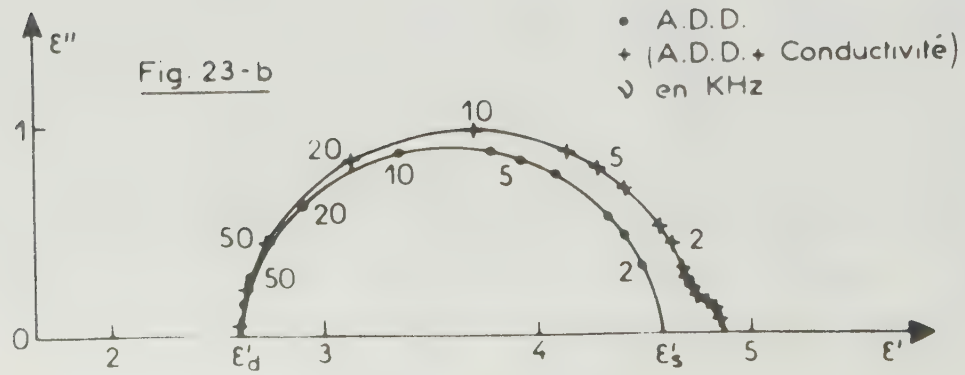


Fig. 23-b

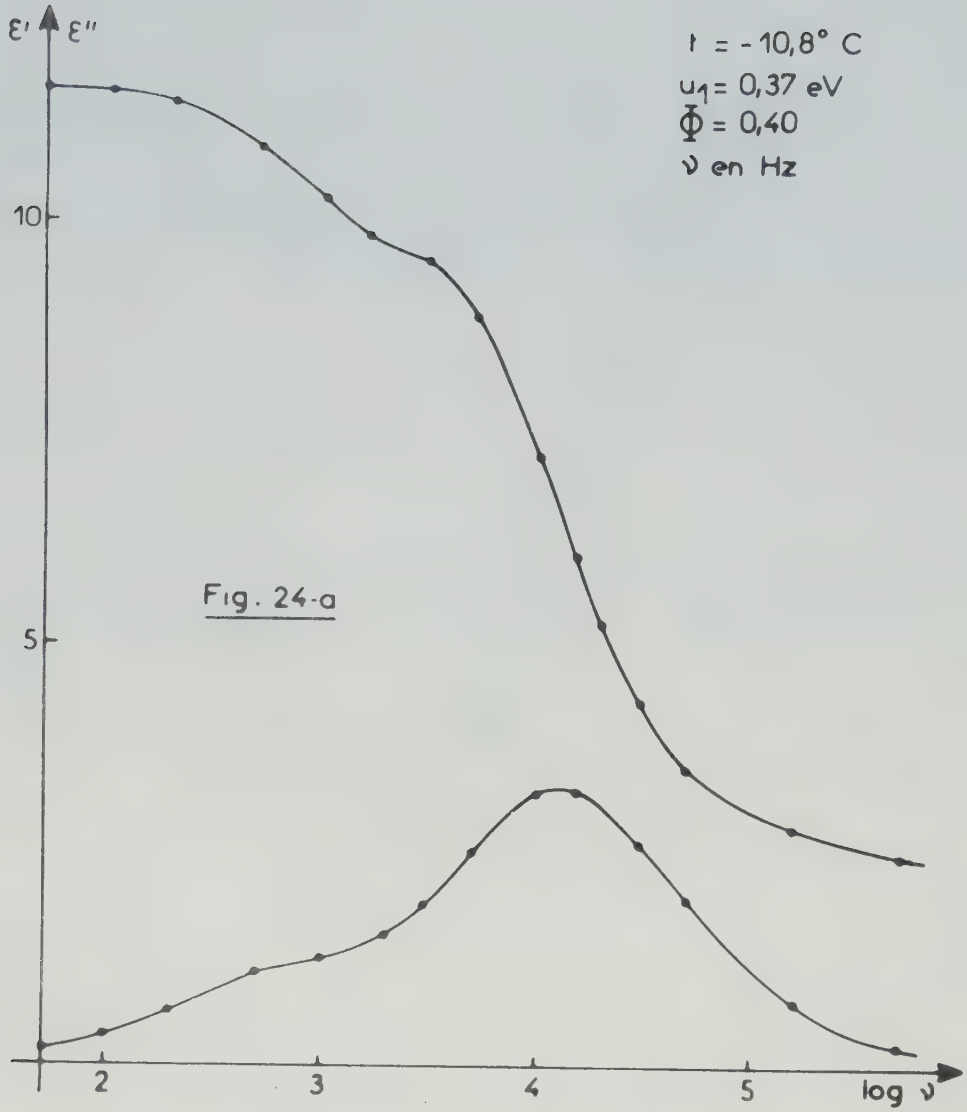


Fig. 24-a

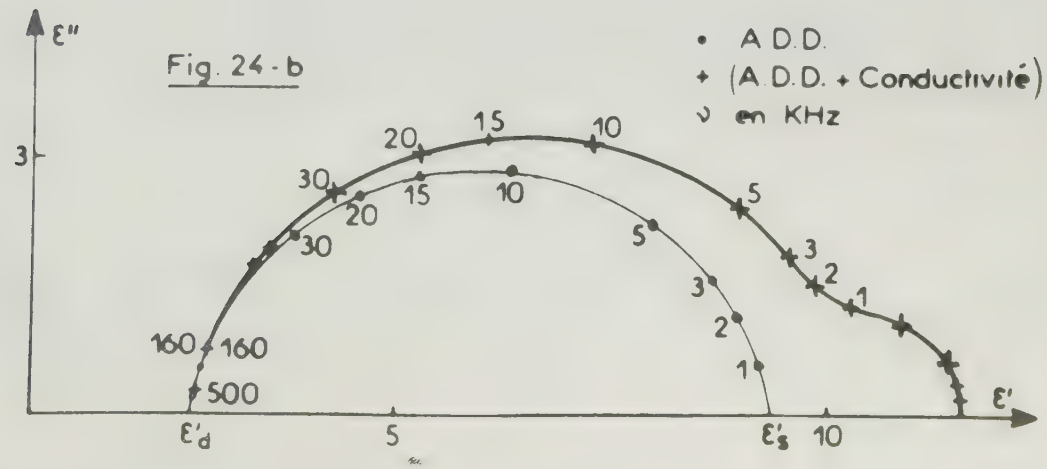


Fig. 24 - b

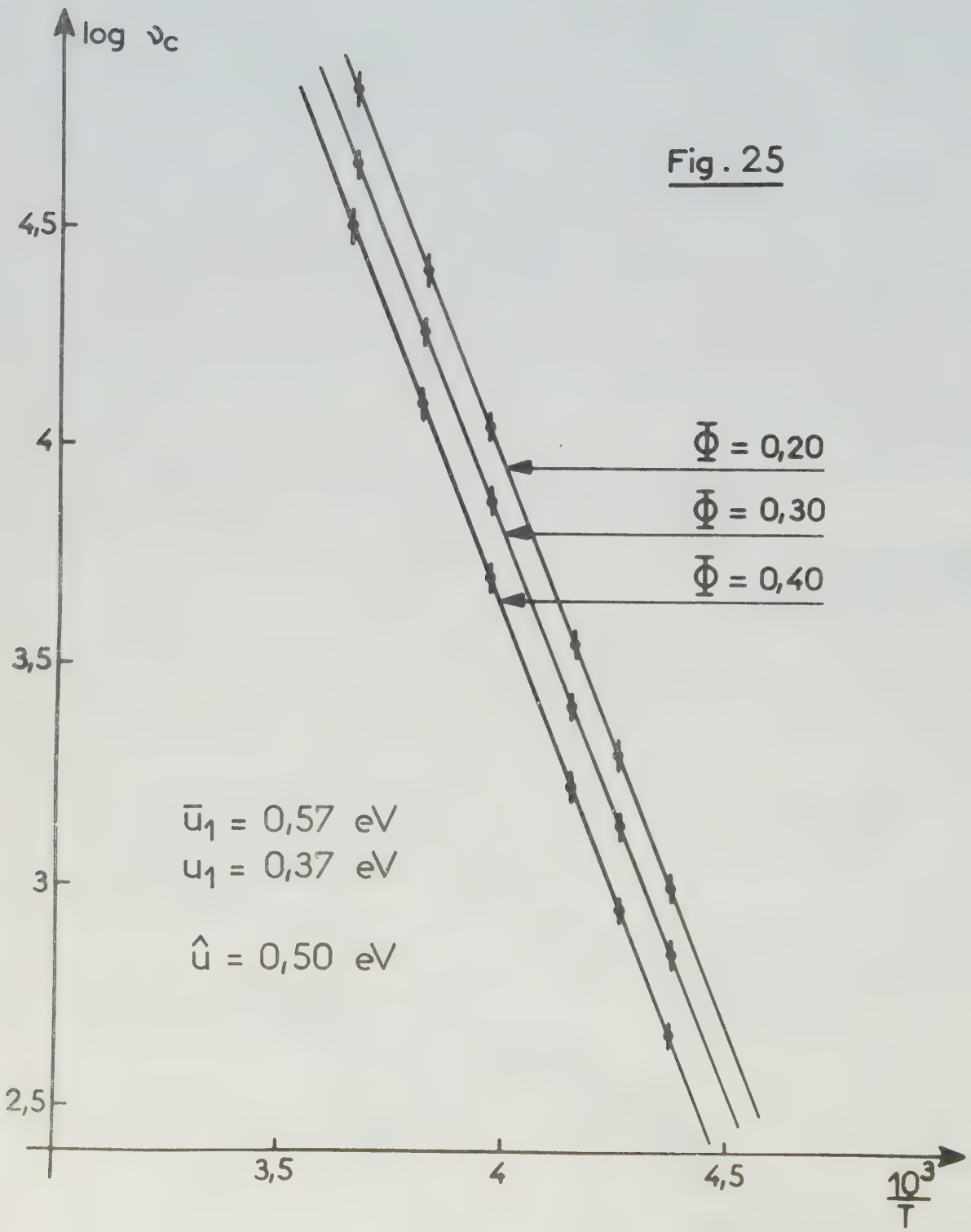

log ν_c
4,5
4
3,5
3
2,5
3,5
4
4,5
$\frac{10^3}{T}$
$\Phi = 0,20$
$\Phi = 0,30$
$\Phi = 0,40$
$\bar{u}_1 = 0,57$ eV
$u_1 = 0,37$ eV
$\hat{u} = 0,50$ eV

Fig. 25

La valeur de $\hat{u}$ obtenue à partir des droites d'absorption est indépendante de Φ et égale à 0, 50 eV .

a_3) L'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0, 22 eV .

Les caractéristiques générales de la relaxation sont les mêmes que précédemment ; les deux relaxations sont de plus en plus "noyées" l'une dans l'autre, ainsi que le montrent les courbes $\varepsilon'' : f(\log \nu)$ et $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ (Fig. 26 et 27).

Les valeurs de ε'' au maximum d'absorption sont plus fortes que pour les cas précédents.

(3, 36 au lieu de 3, 20 pour $\Phi = 0, 40$ à $t = -10, 8°C$)

Les valeurs de $\log \nu_c$ correspondant aux différentes températures et fractions volumiques sont consignées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 18

		log ν_c					
t° C / Φ		- 0, 1	- 10, 8	- 20, 9	- 32	- 38	- 44, 7
0, 20	A. D. D. (§ C)	4, 73	4, 32	3, 88	3, 35	3, 10	2, 72
	A. D. D. + Cond.	4, 81	4, 44	4, 13	3, 75	3, 54	3, 39
0, 30	A. D. D. (§ C)	4, 62	4, 20	3, 77	3, 23	2, 98	2, 60
	A. D. D. + Cond.	4, 64	4, 30	3, 97	3, 57	3, 37	3, 20
0, 40	A. D. D. (§ C)	4, 49	4, 06	3, 63	3, 10	2, 84	2, 46
	A. D. D. + Cond.	4, 50	4, 12	3, 78	3, 39	3, 17	3, 00

Si l'on porte dans un diagramme, à Φ donné, $\log \nu_c$ en fonction de $1/T$, on constate que les points correspondant aux cinq températures les plus élevées s'alignent correctement, le dernier point s'écartant de la droite ainsi définie. (Fig. 28).

L'énergie d'activation $\hat{u}$ déterminée à partir des droites d'absorption est indépendante de Φ et égale à 0, 43 eV .

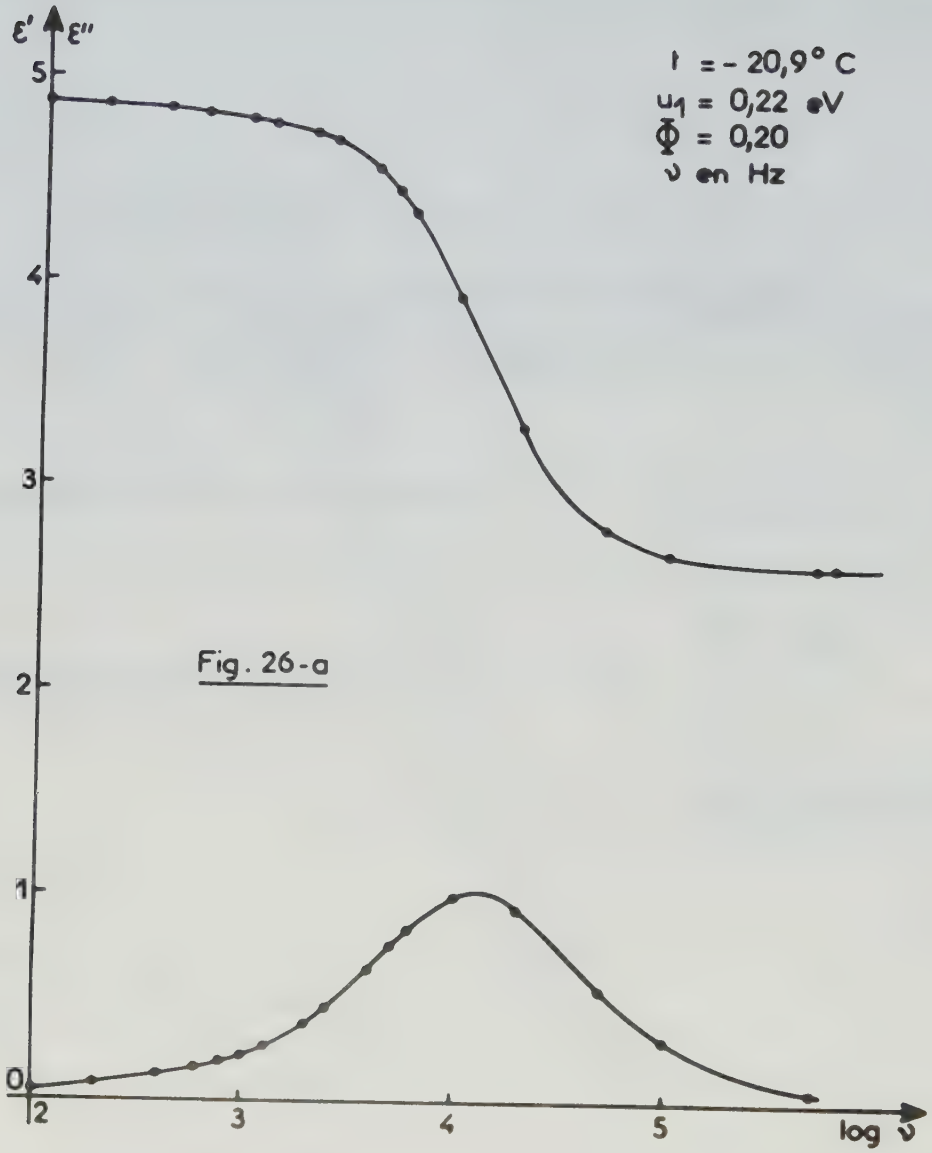


Fig. 26-a

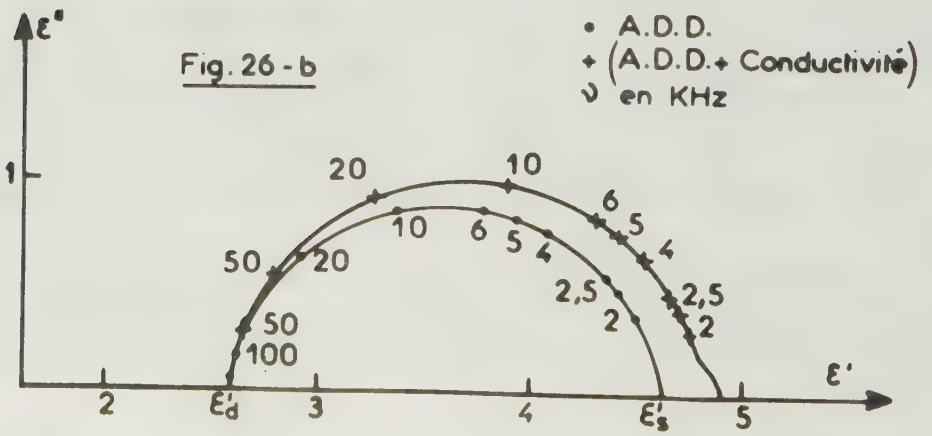


Fig. 26-b

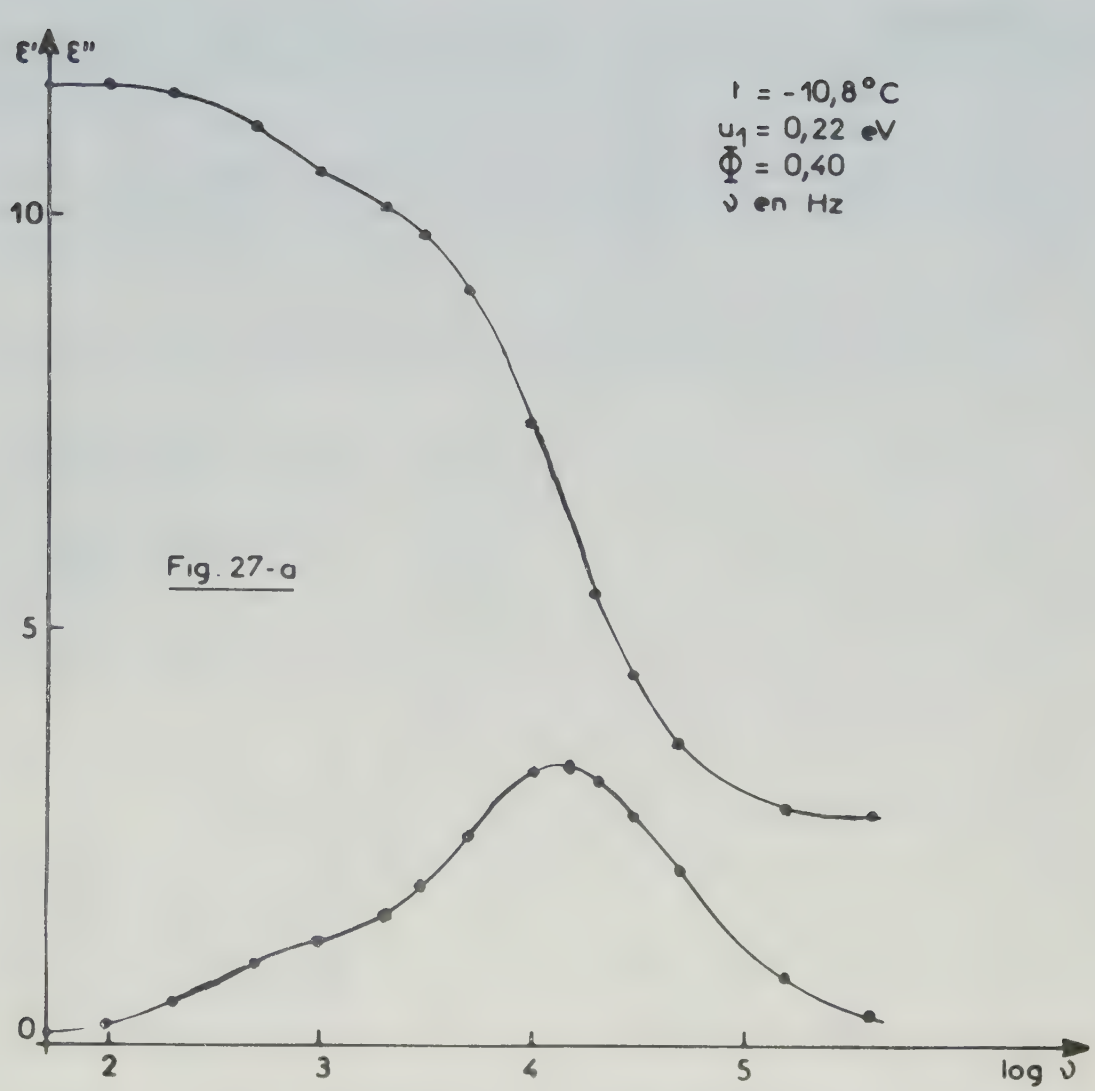


Fig. 27-a

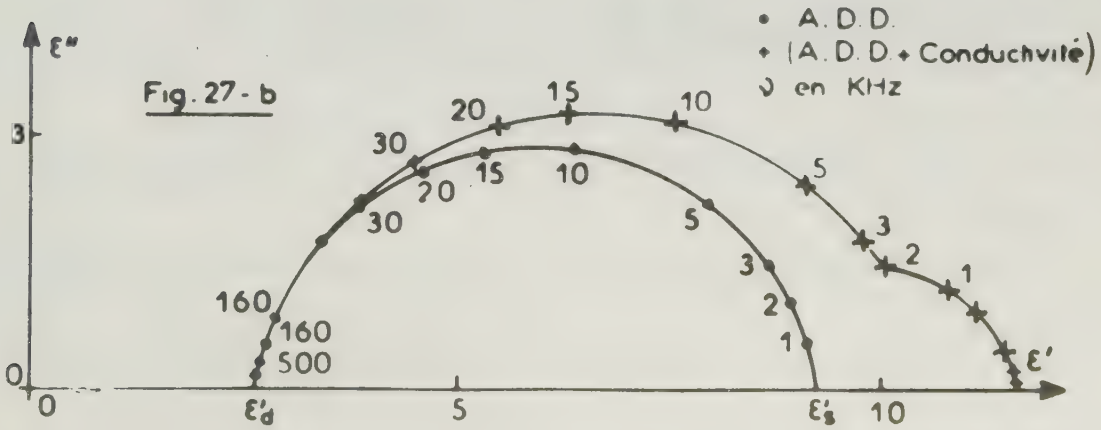


Fig. 27-b

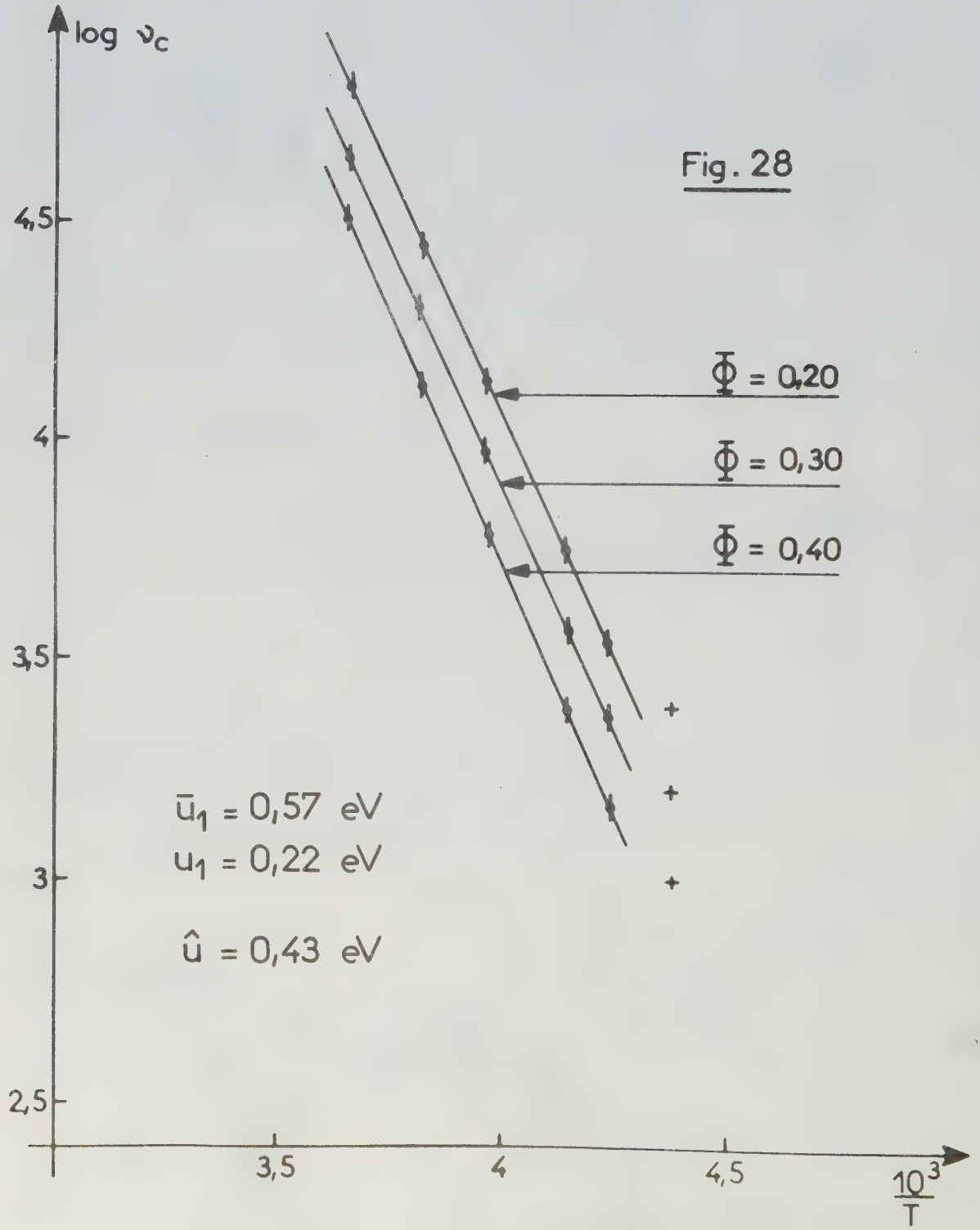

log ν_c
4,5
4
3,5
3
2,5
3,5
4
4,5
$\frac{10^3}{T}$
Φ = 0,20
Φ = 0,30
Φ = 0,40
$\bar{u}_1$ = 0,57 eV
u_1 = 0,22 eV
$\hat{u}$ = 0,43 eV

Fig. 28

b) Cas des fractions volumiques 0,50 et 0,60

b_1) L'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0,57 eV .

Les courbes $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ et $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ relatives aux trois températures les plus élevées, montrent l'existence d'une double relaxation (Fig. 29 et 30).

Pour les plus basses températures la relaxation aux basses fréquences n'est pas perceptible, car elle est rejetée dans le domaine des très basses fréquences (Fig. 31 et 32).

Les valeurs de $\log \nu_c$ relatives à chaque relaxation sont consignées en fonction de la température dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 19

		$\log \nu_c$					
Φ \ t° C		- 0,1	- 10,8	- 20,9	- 32	- 38	- 44,7
0,50	1° relaxation	3,10	2,70	2,25			
	2° relaxation	4,35	3,89	3,48	2,94	2,68	2,31
0,60	1° relaxation	2,94	2,47				
	2° relaxation	4,16	3,74	3,30	2,78	2,52	2,14

Dans un diagramme, les points $(\log \nu_c , 1/T)$, s'alignent correctement et définissent deux droites d'absorption pour chaque valeur de Φ (Fig. 33).

Les valeurs des énergies d'activation correspondantes, $\hat{u}'$ et $\hat{u}''$ sont, pour $\Phi = 0,50$ et $\Phi = 0,60$, 0,57 eV pour la première relaxation, et 0,56 eV pour la seconde.

b_2) L'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0,37 eV.

Pour $\Phi = 0,50$, on observe une relaxation unique, très déformée par rapport au cas où la phase dispersée présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE (Fig. 34) .

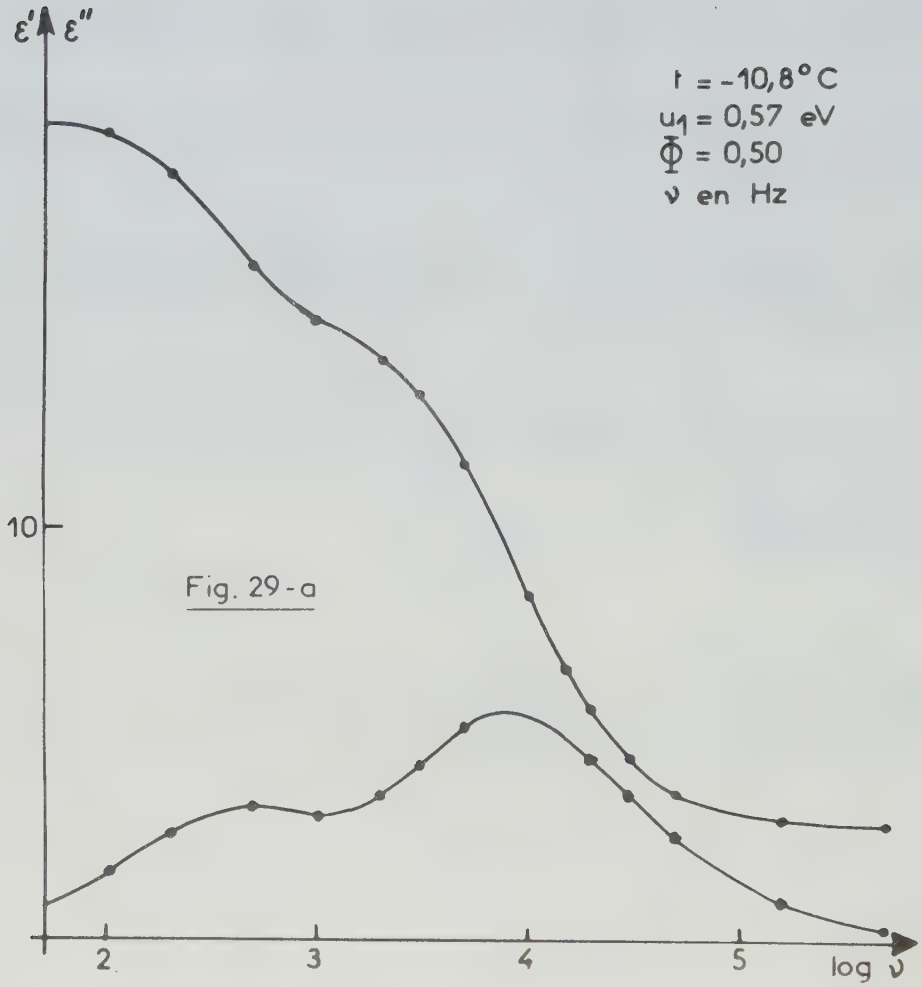


Fig. 29-a

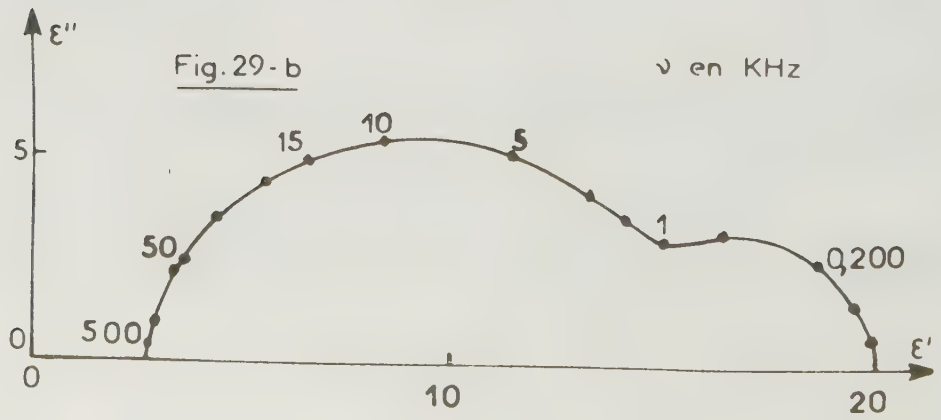


Fig. 29-b

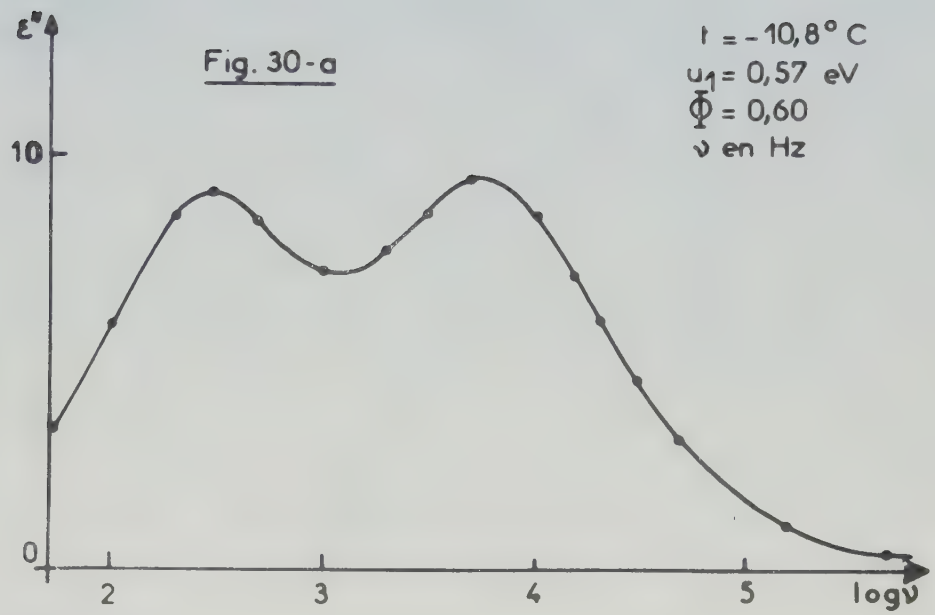


Fig. 30-a

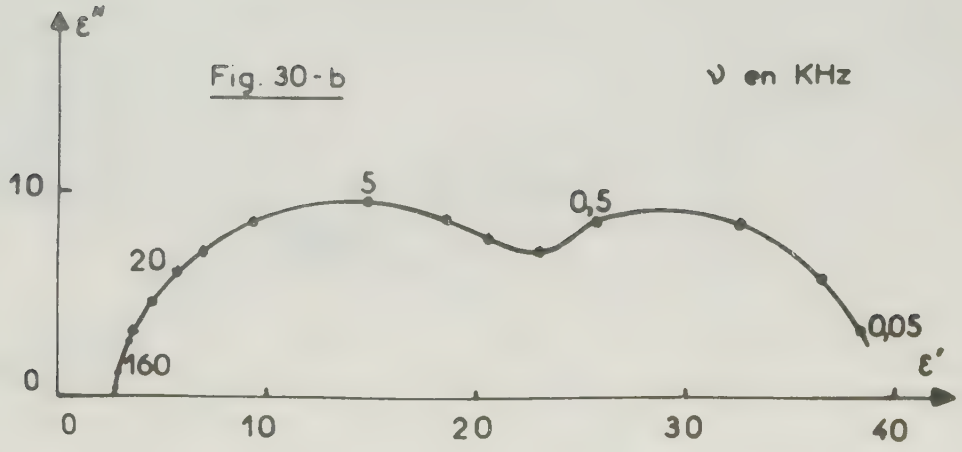
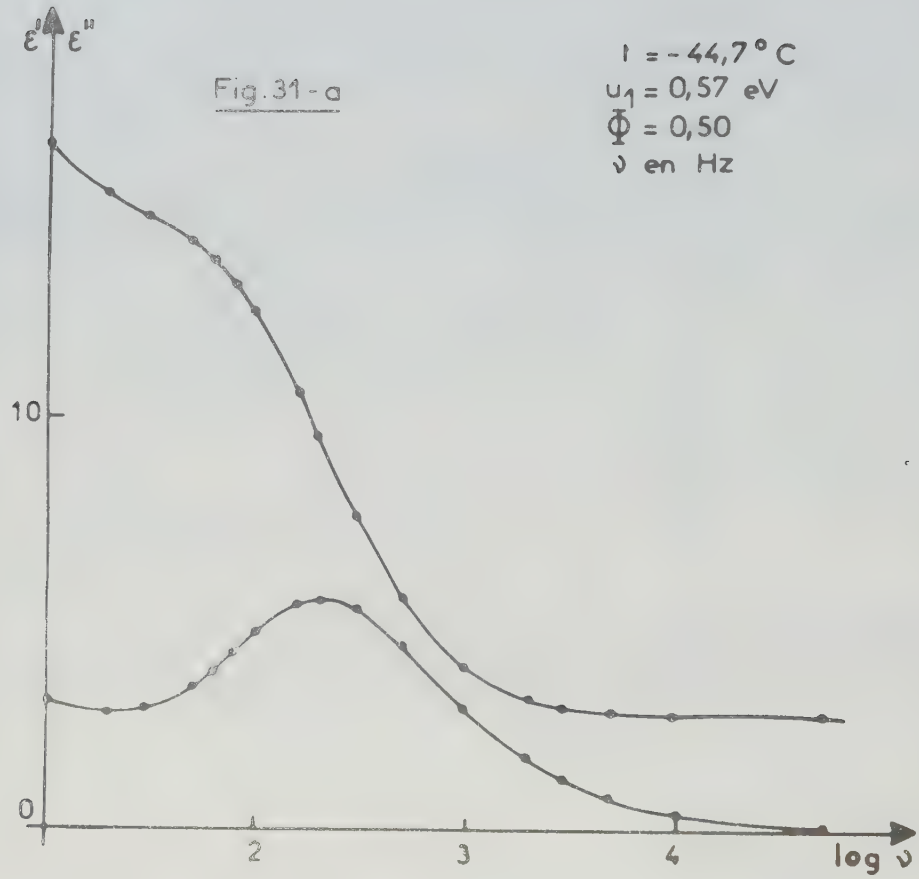
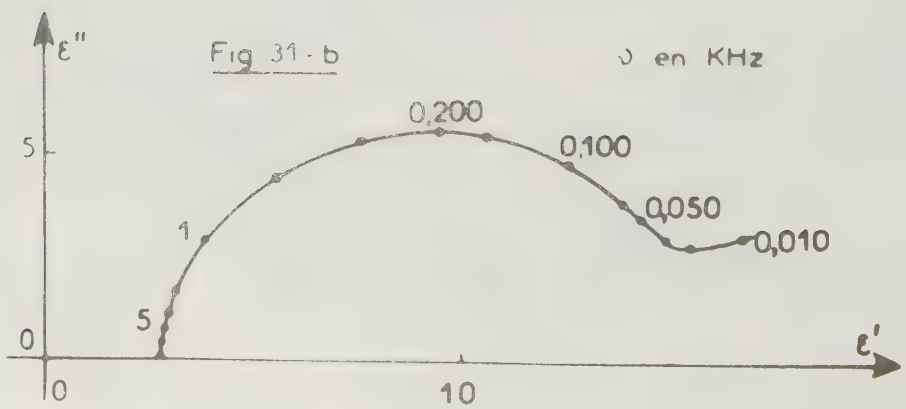


Fig. 30-b


ε' ε"
Fig. 31 - a
t = - 44,7 °C
u1 = 0,57 eV
Φ = 0,50
ν en Hz
10
0
2
3
4
log ν


ε"
Fig. 31 - b
ν en KHz
5
0
0,200
0,100
0,050
0,010
1
5
ε'
0
10

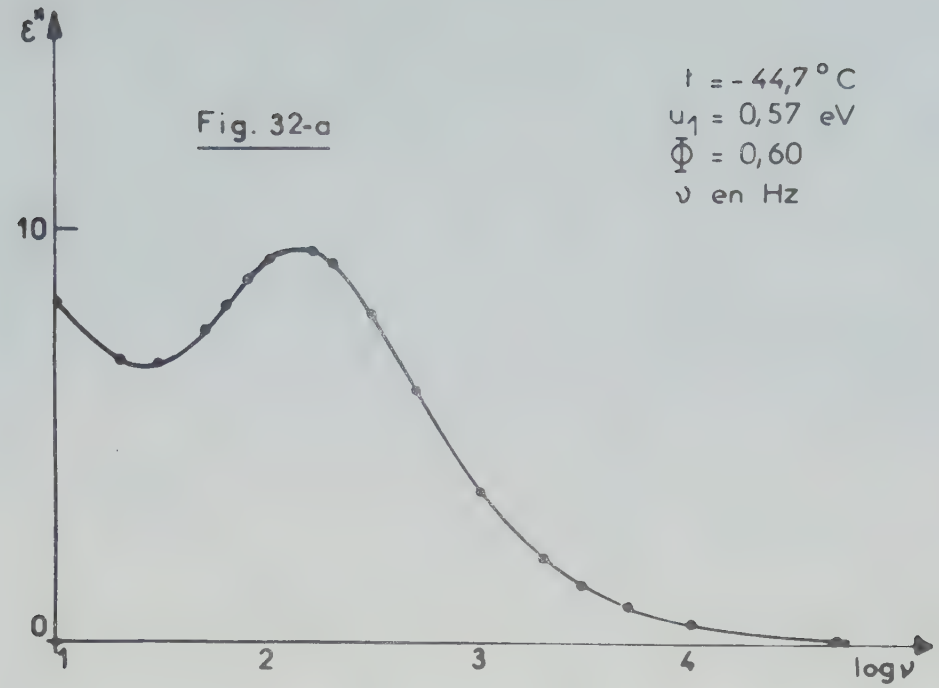


Fig. 32-a

t = - 44,7 °C
u_1 = 0,57 eV
Φ = 0,60
ν en Hz

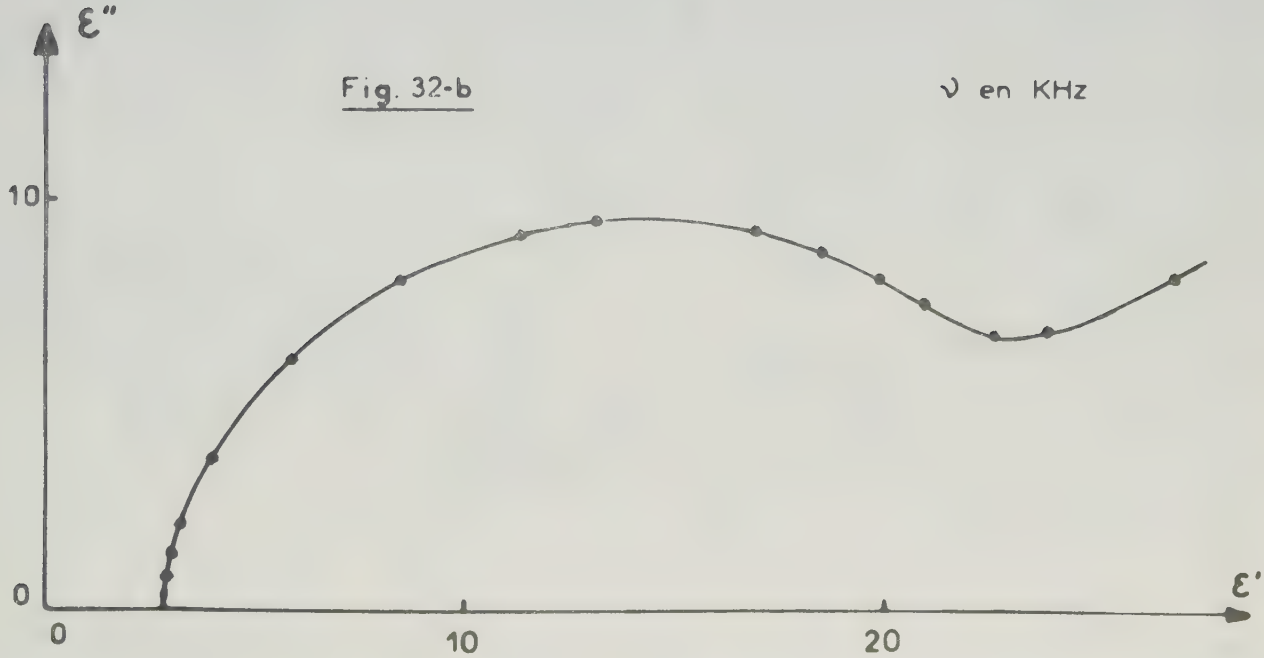


Fig. 32-b

ν en KHz

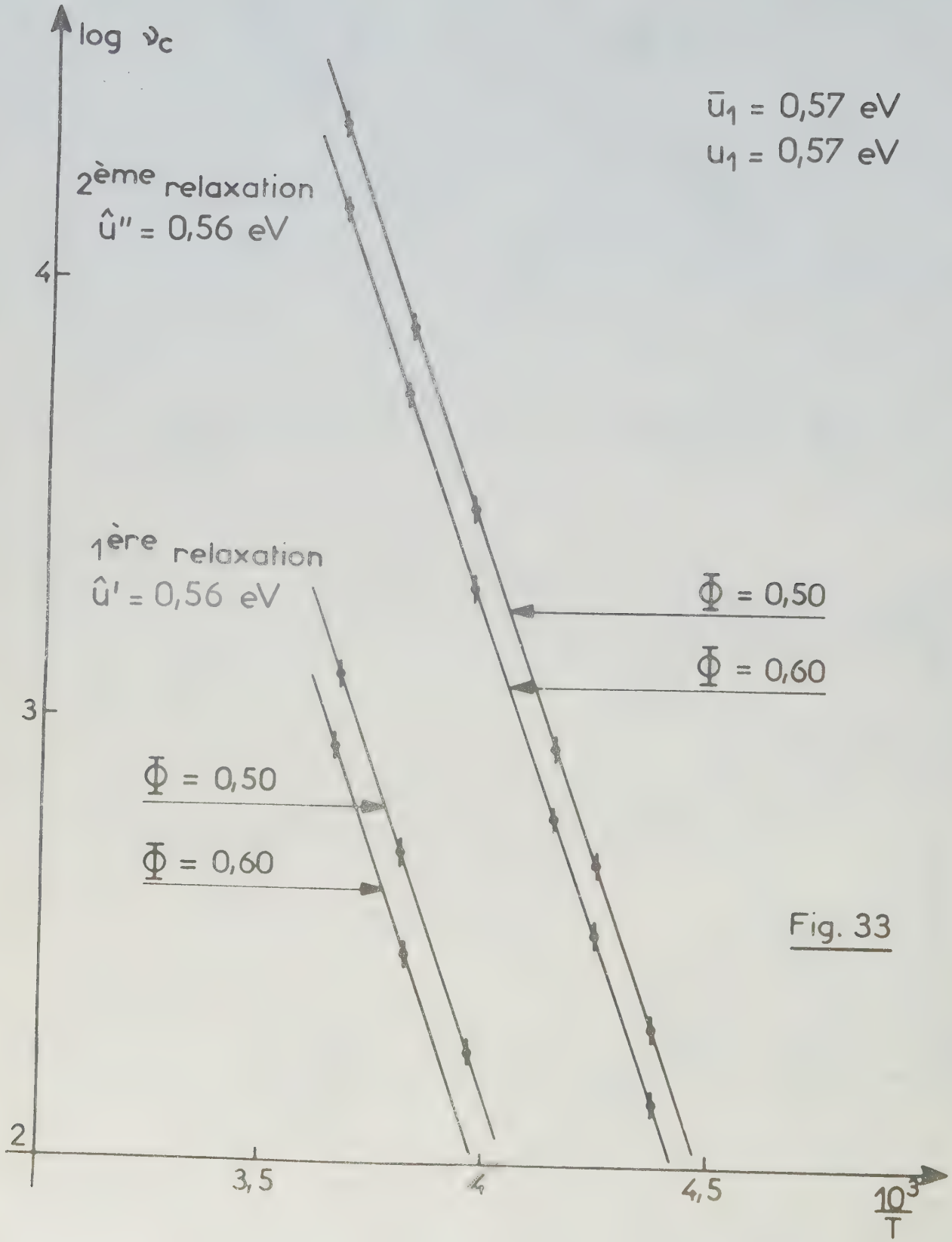

log ν_c
$\bar{u}_1$ = 0,57 eV
u_1 = 0,57 eV
2ème relaxation
$\hat{u}''$ = 0,56 eV
1ère relaxation
$\hat{u}'$ = 0,56 eV
Φ = 0,50
Φ = 0,60
Φ = 0,50
Φ = 0,60
4
3
2
3,5
4
4,5
$\frac{10^3}{T}$

Fig. 33

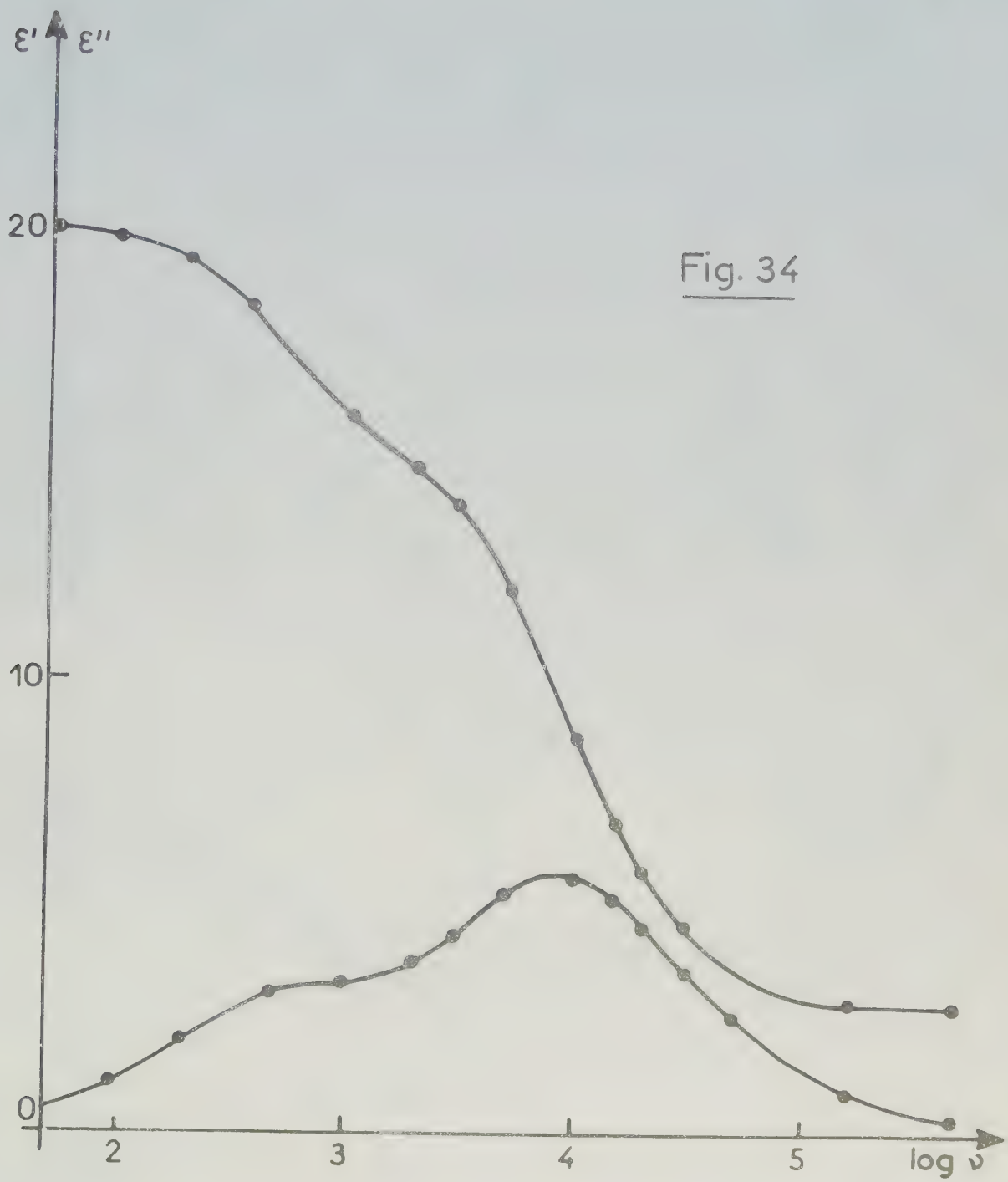


Fig. 34

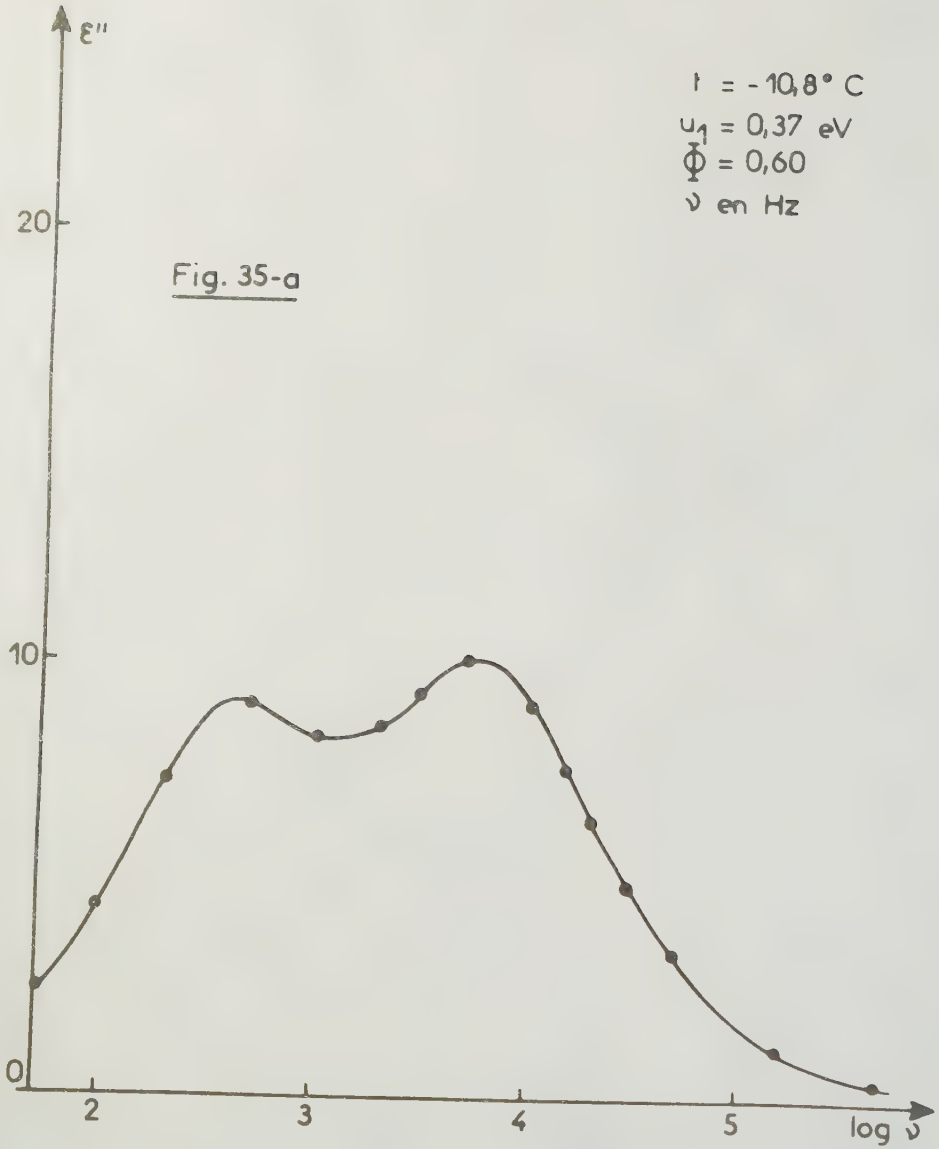


Fig. 35-a

t = - 10,8° C
u_1 = 0,37 eV
Φ = 0,60
ν en Hz

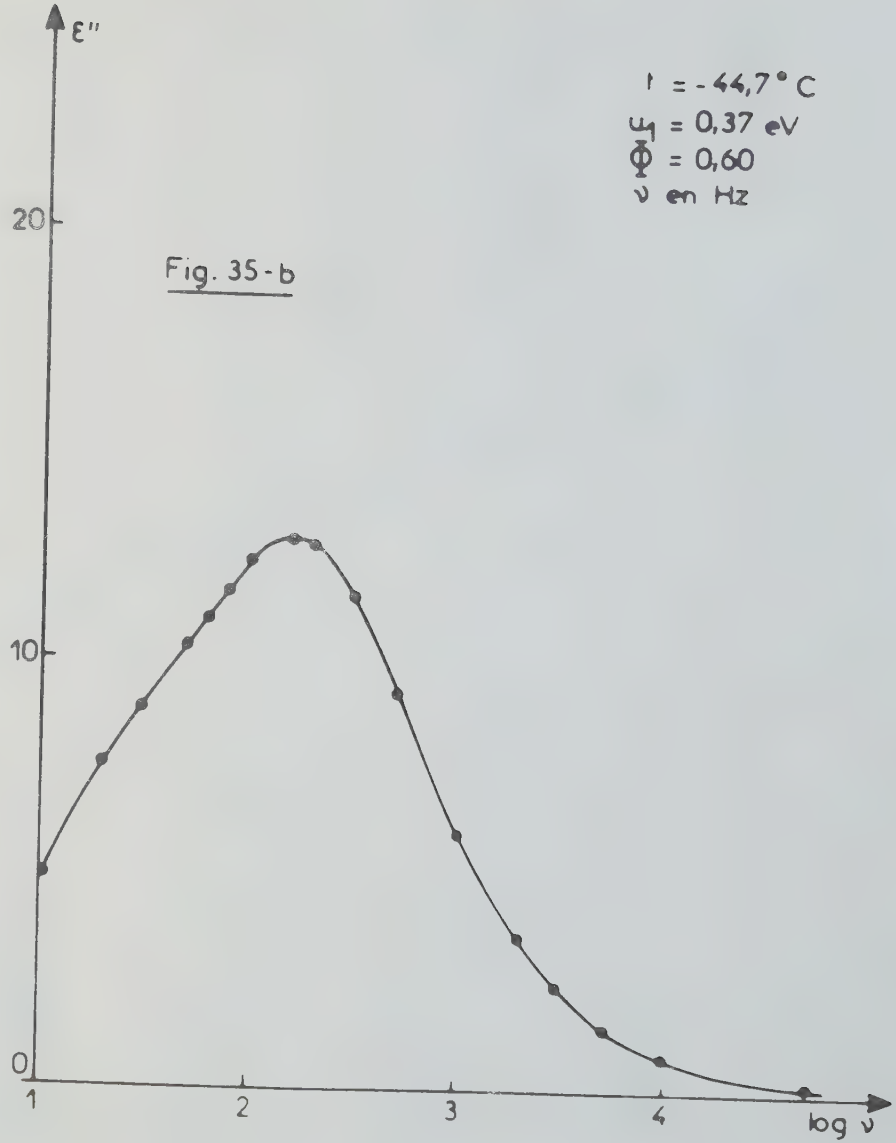


Fig. 35-b

t = - 44,7° C
u_1 = 0,37 eV
Φ = 0,60
ν en Hz

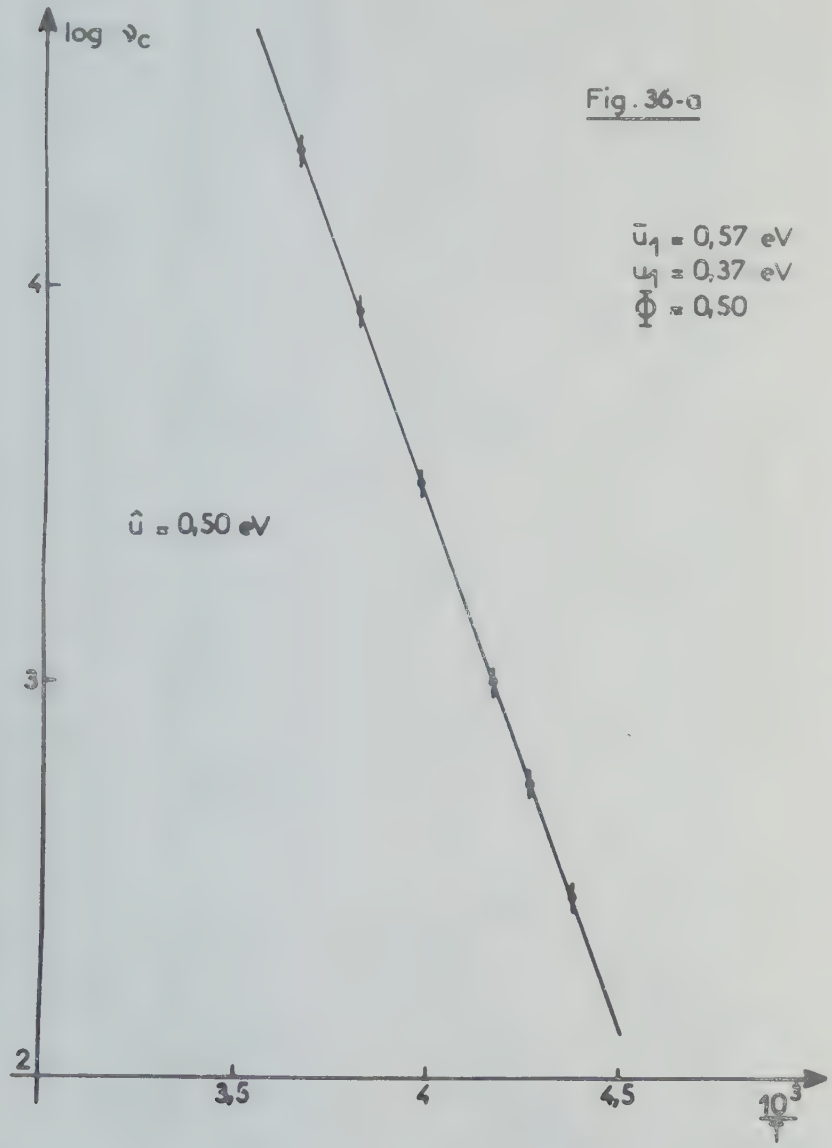


Fig. 36-a

$\bar{u}_1$ = 0,57 eV
ε_1 = 0,37 eV
Φ = 0,50

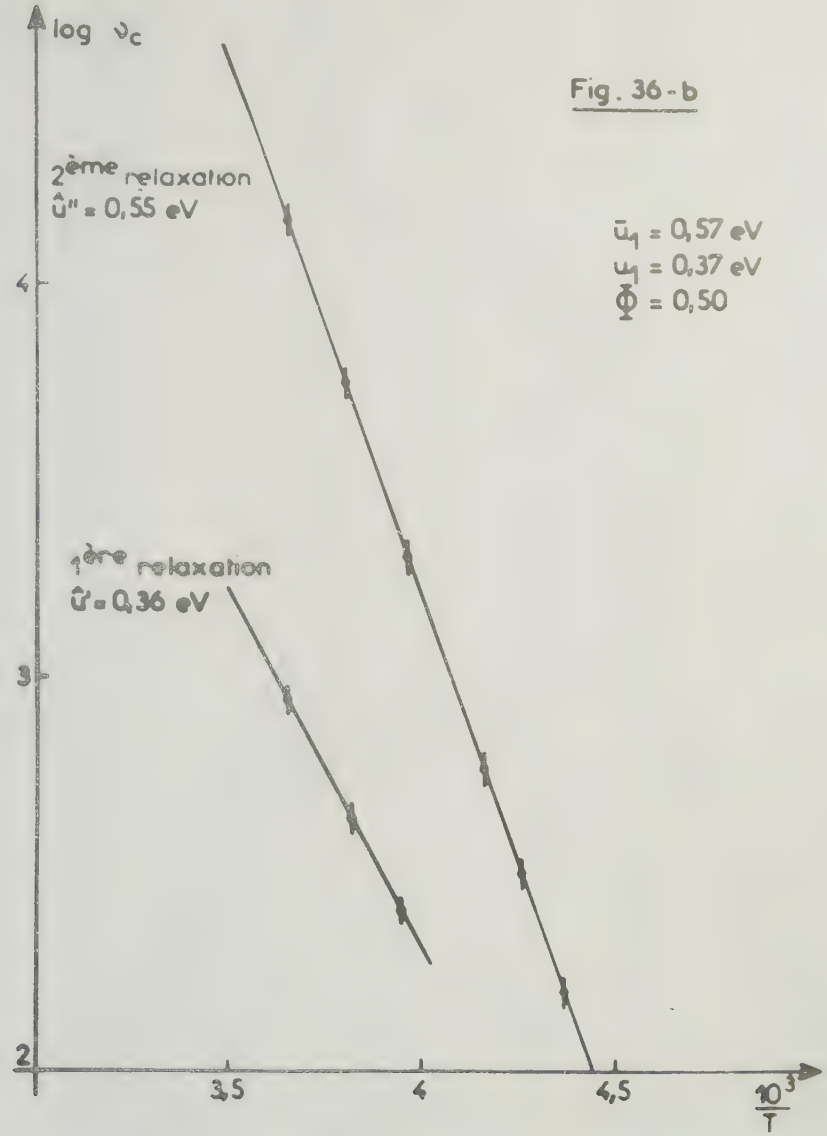


Fig. 36 - b

$\bar{u}_1$ = 0,57 eV
ε_1 = 0,37 eV
Φ = 0,50

Pour $\Phi = 0,60$, on observe aux températures les plus élevées une double relaxation (Fig. 35 a) Aux températures plus basses, on n'observe plus qu'une seule relaxation, très déformée par rapport au cas où la phase dispersée présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE (Fig. 35 b).

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de $\log \nu_c$ pour les deux fractions volumiques, aux différentes températures.

TABLEAU 20

		$\log \nu_c$					
t° C / Φ		- 0, 1	- 10, 8	- 20, 9	- 32	- 38	- 44, 7
0, 50		4, 35	3, 94	3, 51	3, 01	2, 75	2, 46
0, 60	1° relaxation	2, 94	2, 64	2, 41			
	2° relaxation	4, 16	3, 75	3, 30	2, 76	3, 50	2, 20

Les valeurs de $\log \nu_c$ portées dans un diagramme en fonction de $1/T$ définissent correctement des droites (Fig. 36).

On trouve que l'énergie d'activation $\hat{u}$ de relaxation pour $\Phi = 0,50$ a pour valeur 0,51 eV ; pour $\Phi = 0,60$, on trouve $\hat{u}' = 0,36$ eV pour la première relaxation et $\hat{u}'' = 0,56$ eV pour la deuxième relaxation.

b_3) L'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0, 22 eV .

Pour $\Phi = 0,50$, on observe une seule relaxation, alors que pour $\Phi = 0,60$ on observe deux relaxations (Fig. 37).

Les valeurs de $\log \nu_c$ sont consignées dans le tableau ci-après.

Pour $\Phi = 0,50$, le diagramme ($\log \nu_c$, $1/T$) fournit deux valeurs de l'énergie d'activation : $\hat{u} = 0,51$ eV aux plus hautes températures, et $\hat{u} = 0,31$ eV aux plus basses températures (Fig. 38 a).

Pour $\Phi = 0,60$, le diagramme ($\log \nu_c$, $1/T$) fournit pour la première relaxation une énergie d'activation égale à 0, 22 eV . En ce qui concerne la deuxième relaxation, on peut obtenir deux énergies d'activation de valeurs 0, 57 eV

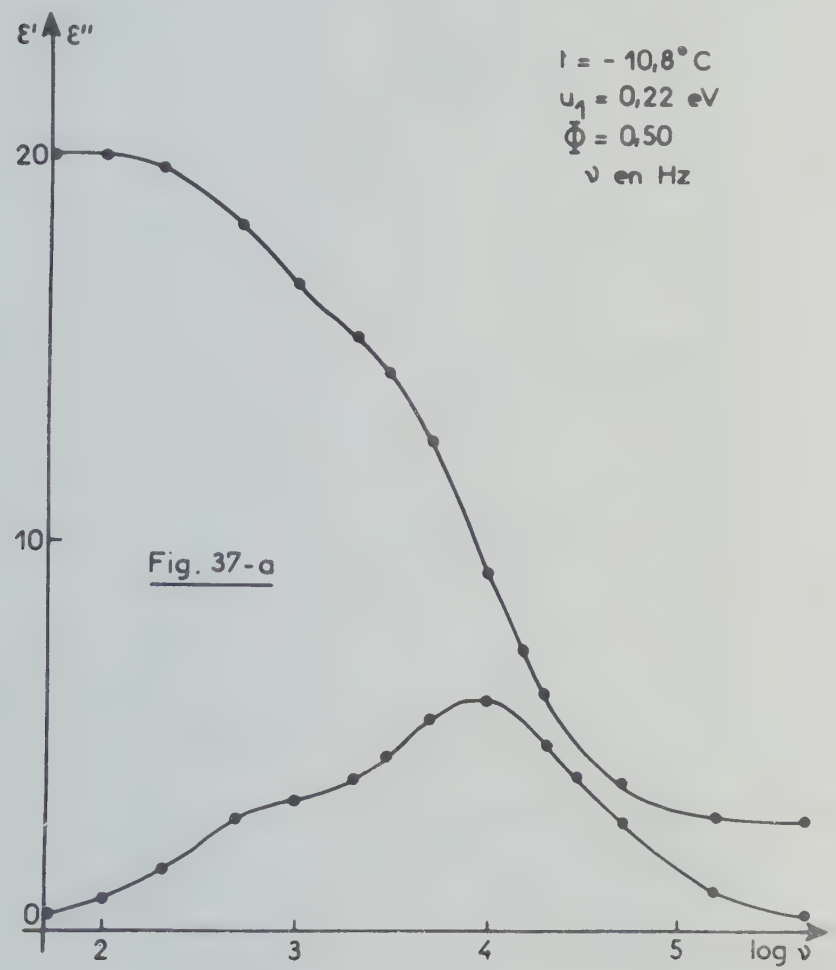


Fig. 37-a

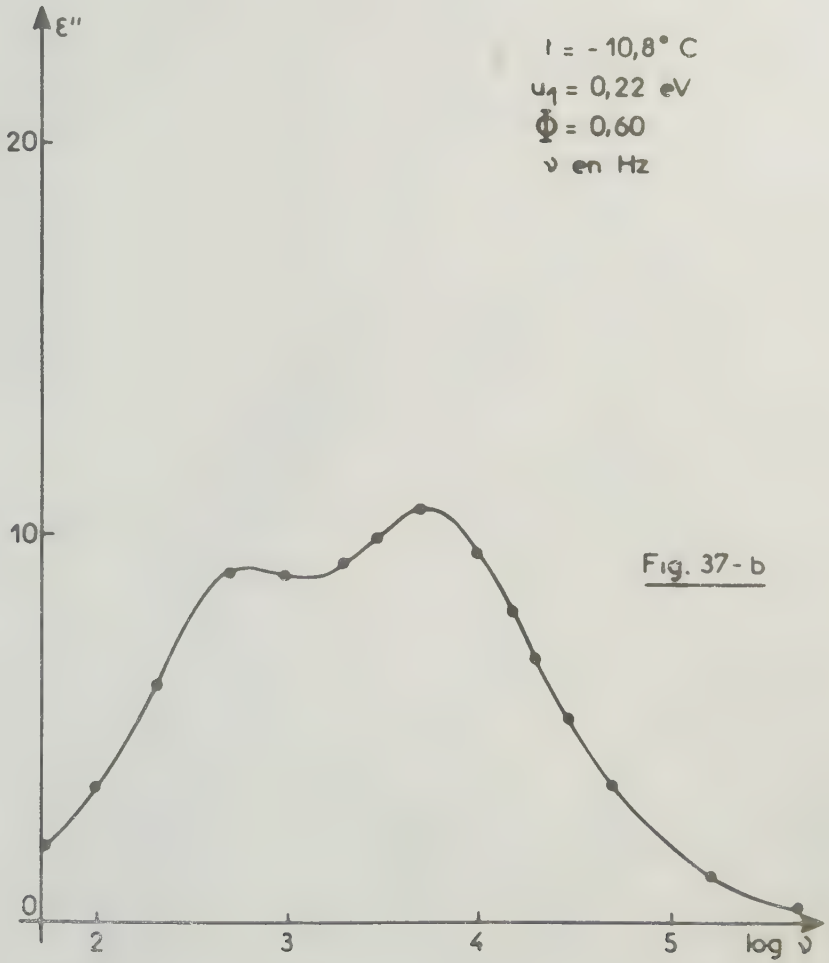


Fig. 37-b

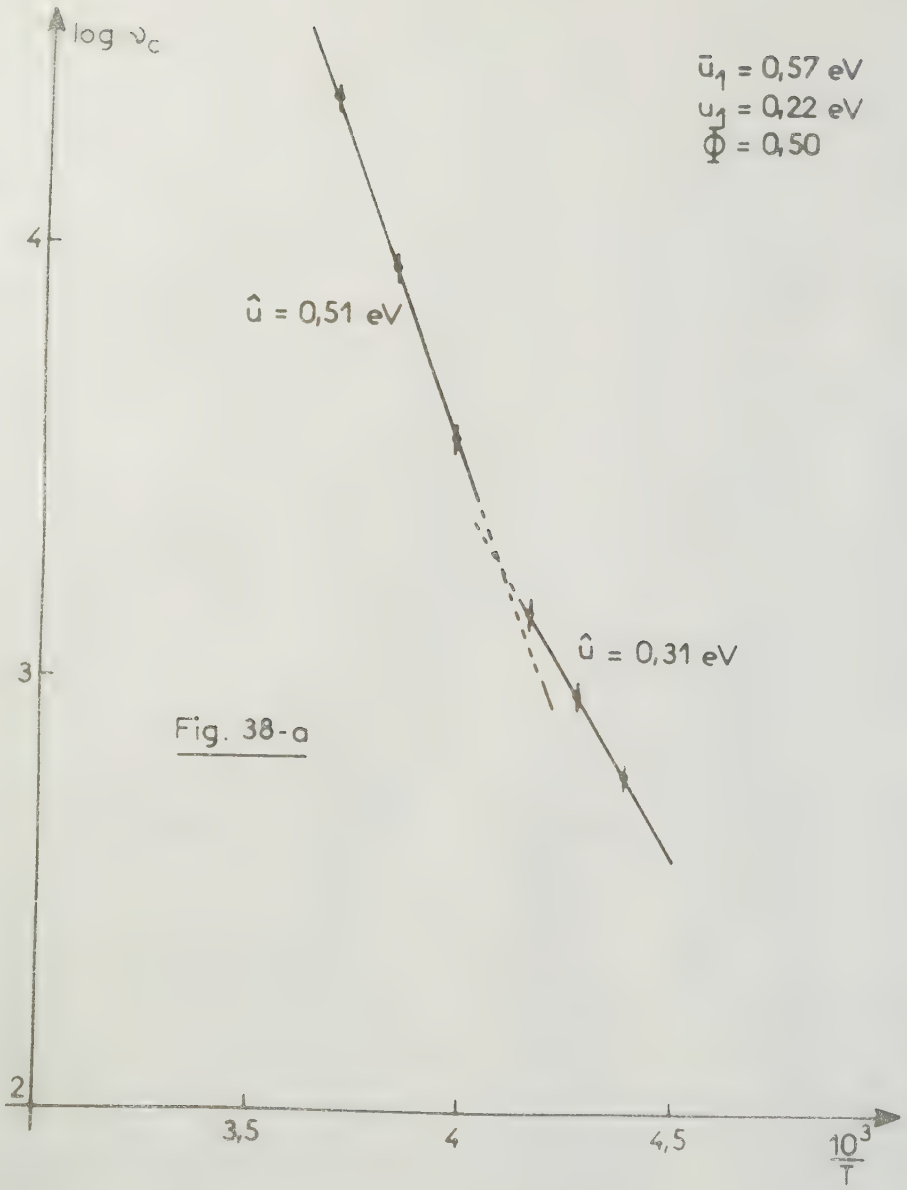


Fig. 38-a

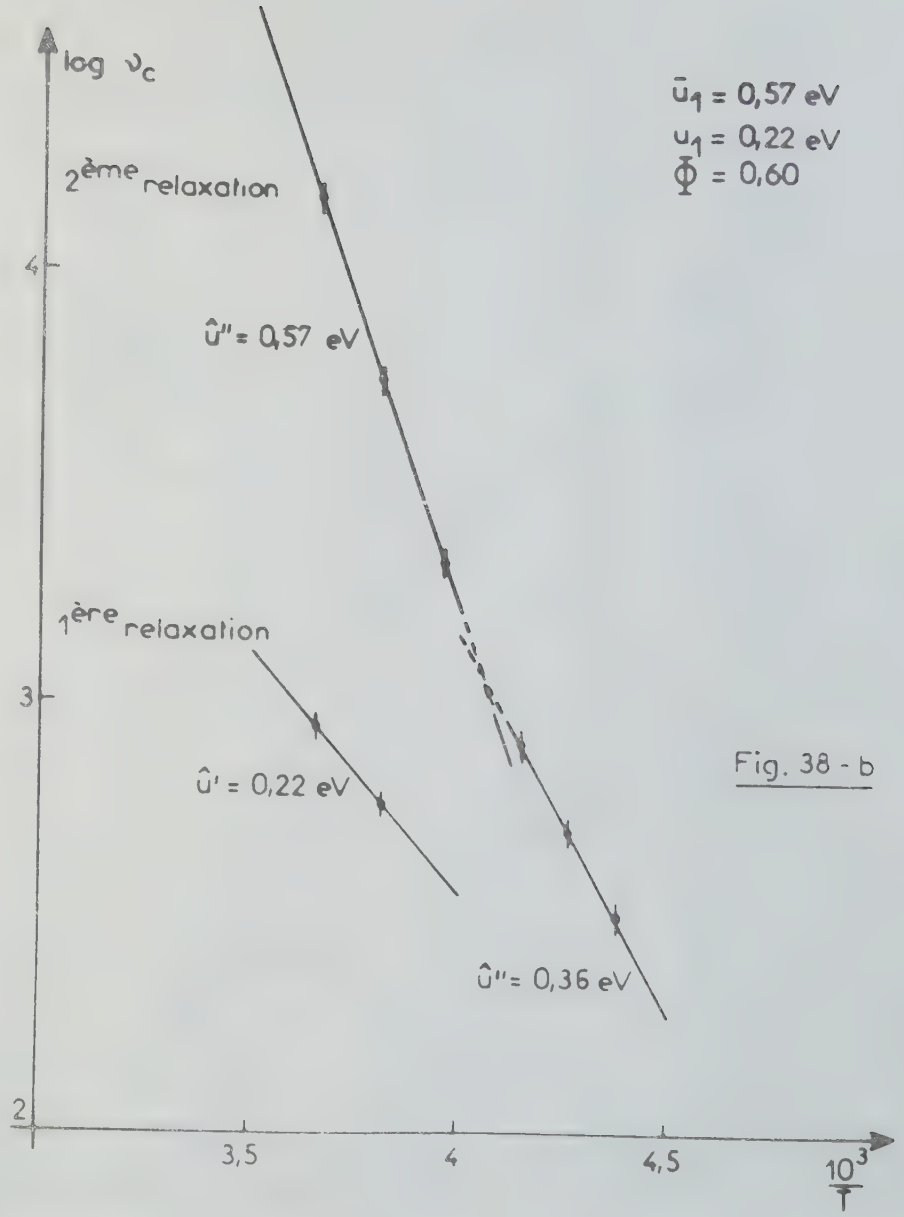


Fig. 38 - b

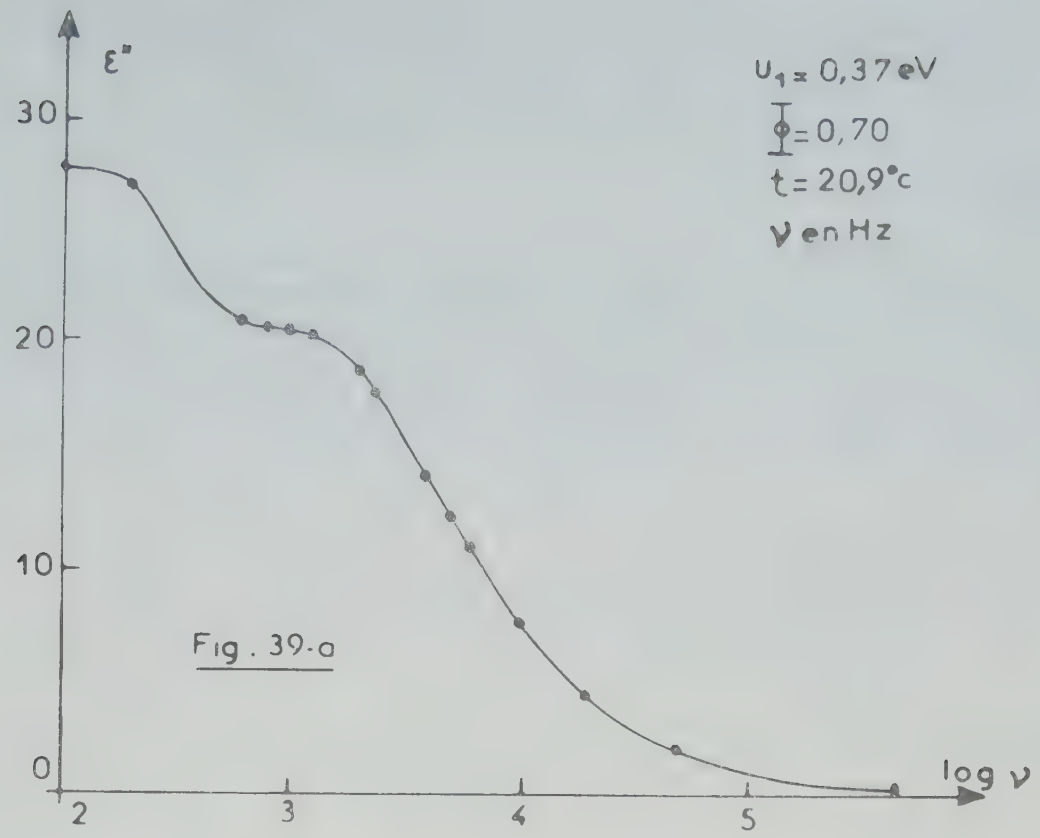


Fig. 39-a

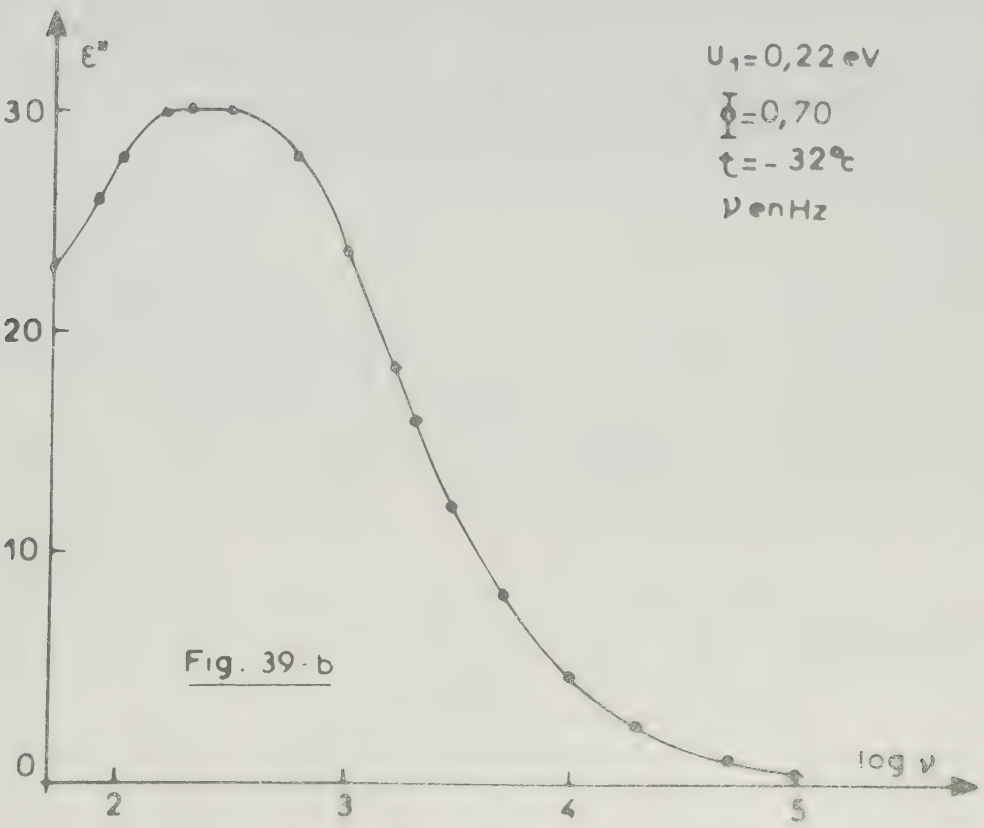


Fig. 39-b

pour les températures les plus élevées, et 0, 36 eV pour les températures les plus basses (Fig. 38 b).

TABLEAU 21

		log ν_c					
t° C / Φ		- 0, 1	- 10, 8	- 20, 9	- 32	- 38	- 44, 7
0, 50		4, 35	3, 95	3, 55	3, 16	2, 95	2, 79
0, 60	1° relaxation	2, 94	2, 76				
	2° relaxation	4, 16	3, 74	3, 31			
	2° relaxation				2, 90	2, 69	2, 50

c) Cas des fractions volumiques 0, 70 ; 0, 80 ; 0, 90 .

Pour ces fractions volumiques, les résultats sont très confus : les courbes $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ ne présentent pas de maximum net (Fig. 39), et ne permettent donc pas de définir une fréquence de relaxation.

d) Conclusions.

Dans le cas du couplage dit "moyen" entre l'A. D. D. et l'absorption par conduction de la phase dispersée, la relaxation d'une émulsion n'est pas caractérisable par des formules de type DEBYE.

Pour les fractions volumiques inférieures ou égales à $\Phi = 0,60$ on peut cependant définir une fréquence de relaxation ν_c, dont la loi de variation en fonction de la température est, en général, de la forme :

$$\nu_c = \hat{A}\, e^{-\hat{u}/kT}$$

En ce qui concerne les énergies d'activation de relaxation, les résultats sont complexes.

Si l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée

est égale à 0,57 eV , l'énergie d'activation de la relaxation principale est égale à 0,56 eV, quel que soit Φ , et rend donc compte de l'énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée. Pour $\Phi = 0,50$ et $\Phi = 0,60$, on note la présence d'une autre relaxation, dans le domaine des plus basses fréquences, dont l'énergie d'activation est égale à 0,57 eV, et qui rend compte de l'absorption par conduction de la phase dispersée.

Si l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0,37 eV , on trouve pour Φ inférieur ou égal à 0,50 une énergie d'activation de relaxation égale à 0,50 eV . Pour $\Phi = 0,60$, on a deux relaxations; l'une d'énergie d'activation égale à 0,56 eV rend compte de l'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée, tandis que l'autre, située dans la région des plus basses fréquences, et d'énergie d'activation égale à 0,36 eV , rend compte de l'absorption par conduction de la phase dispersée.

Si l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée est égale à 0,22 eV, on peut définir, pour les fractions volumiques inférieures ou égales à 0,40 , une relaxation d'énergie d'activation égale à 0,43 eV.

Pour $\Phi = 0,50$, on observe une relaxation pour laquelle on peut définir deux énergies d'activation, $\hat{u} = 0,51$ eV pour les plus hautes températures et $\hat{u} = 0,31$ eV pour les plus basses températures. Pour $\Phi = 0,60$, on a deux relaxations, la première située en très basses fréquences étant d'énergie d'activation $\hat{u}' = 0,22$ eV , la seconde située en basses fréquences étant caractérisée par deux valeurs de l'énergie d'activation, $\hat{u}'' = 0,57$ eV pour les plus hautes températures et $\hat{u}'' = 0,36$ eV pour les plus basses températures.

On a résumé dans le tableau ci-après ces différents résultats :

TABLEAU 22

	$\Phi \leq 0,40$	$\Phi = 0,50$	$\Phi = 0,60$
$\bar{u}_{1\ A.D.D.} = 0,57$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u} \simeq 0,56$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u}'' = 0,56$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u}'' = 0,56$ eV
$u_{1\ Cond.} = 0,57$ eV		une relaxation T.B.F. $\hat{u}' = 0,57$ eV	une relaxation T.B.F. $\hat{u}' = 0,57$ eV
$\bar{u}_{1\ A.D.D.} = 0,57$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u} \simeq 0,50$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u} = 0,51$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u}'' = 0,56$ eV
$u_{1\ Cond.} = 0,37$ eV			une relaxation T.B.F. $\hat{u}' = 0,36$ eV
$\bar{u}_{1\ A.D.D.} = 0,57$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u} \simeq 0,43$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u} = 0,51$ eV et $\hat{u} = 0,31$ eV	une relaxation B.F. $\hat{u}'' = 0,57$ eV et $\hat{u}'' = 0,36$ eV
$u_{1\ Cond.} = 0,22$ eV			une relaxation T.B.F. $\hat{u}' = 0,22$ eV

III . "RECOUVREMENT FORT".

Dans ce cas l'intensité de l'absorption par conduction de la phase dispersée est, dans le même domaine de fréquences, grande devant l'intensité de l'absorption dipolaire DEBYE.

Dans ce qui suit, après avoir rapporté les caractères généraux de la relaxation, nous indiquerons quelle est l'influence de la température et celle de la fraction volumique.

a) Caractères généraux de la relaxation.

Quelle que soit la valeur de l'énergie d'activation de conductivité et la valeur de Φ , les courbes $\varepsilon' = f(\log \nu)$ et $\varepsilon'' = f(\log \nu)$ ont la même allure que les courbes caractéristiques d'une A. D. D. (Fig. 40 a).

De plus, pour $\Phi \leqslant 0,70$ la courbe représentant les variations de ε'' en fonction de ε' est assimilable à un arc de cercle dont le centre est situé au-dessous de l'axe des ε' (Fig. 40 a , 41 a , 41 b).

Pour $\Phi > 0,70$ la courbe $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ n'est pas assimilable à un arc de cercle (Fig. 41 c).

Quel que soit $\Phi \leqslant 0,70$, le paramétrage en fréquence des points sur l'arc de cercle est identique à celui qui correspond à une absorption dipolaire DEBYE à temps de relaxations distribués suivant une distribution de COLE-COLE.

En effet si, comme en B on porte log v/w en fonction de log ν , les points représentatifs définissent une droite (Fig. 42) d'équation :

$$\log \frac{v}{w} = (1 - \alpha) \log \nu - (1 - \alpha) \log \nu_c .$$

C'est cette méthode que nous avons employée pour déterminer les fréquences de relaxation ν_c , pour $\Phi \leqslant 0,70$.

Pour $\Phi > 0,70$, nous nous sommes servis des courbes $\varepsilon'' = f(\log \nu)$.

On voit donc que, pour $\Phi \leqslant 0,70$, la permittivité complexe vérifie une représentation de la forme :

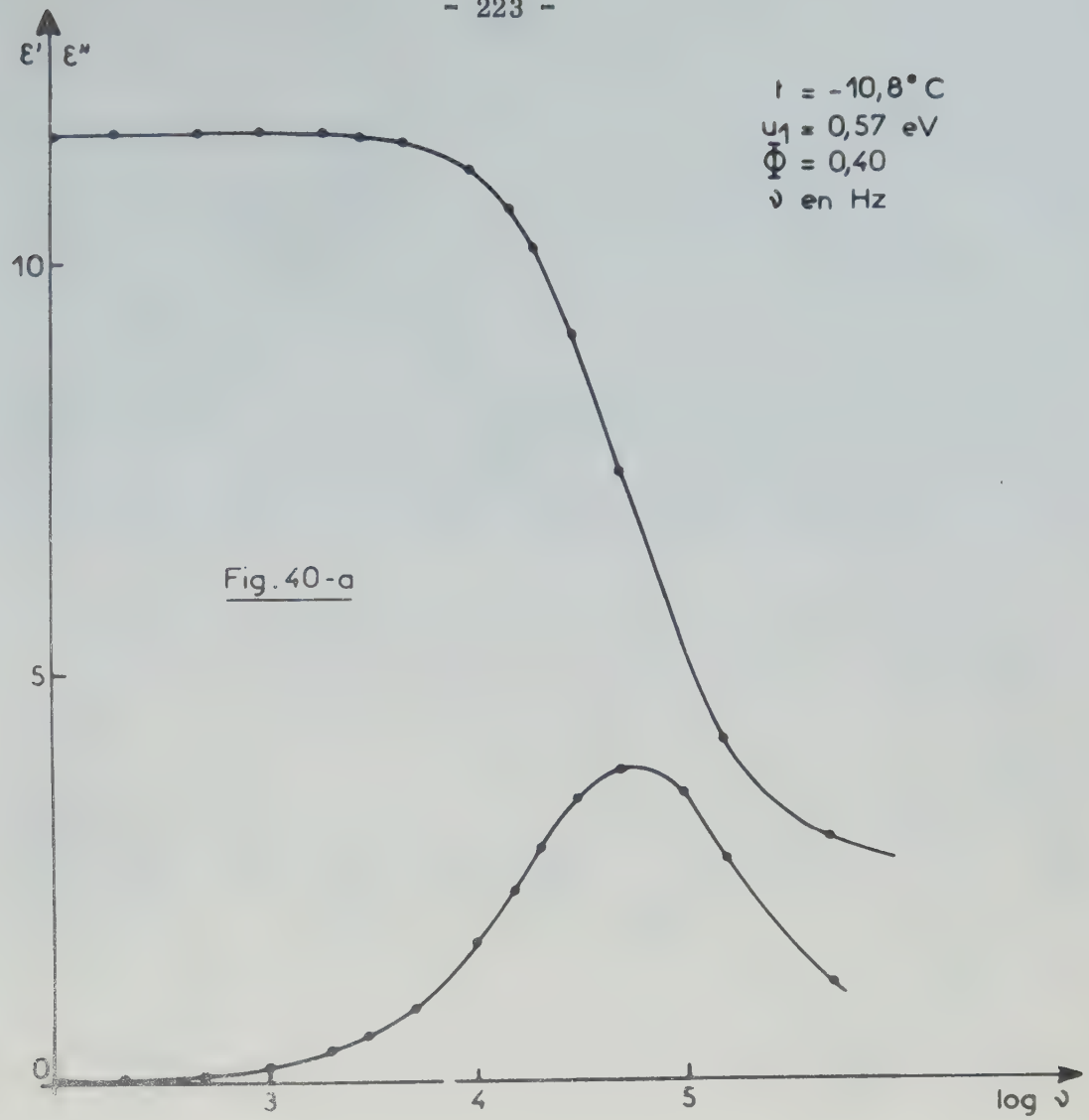


Fig. 40-a

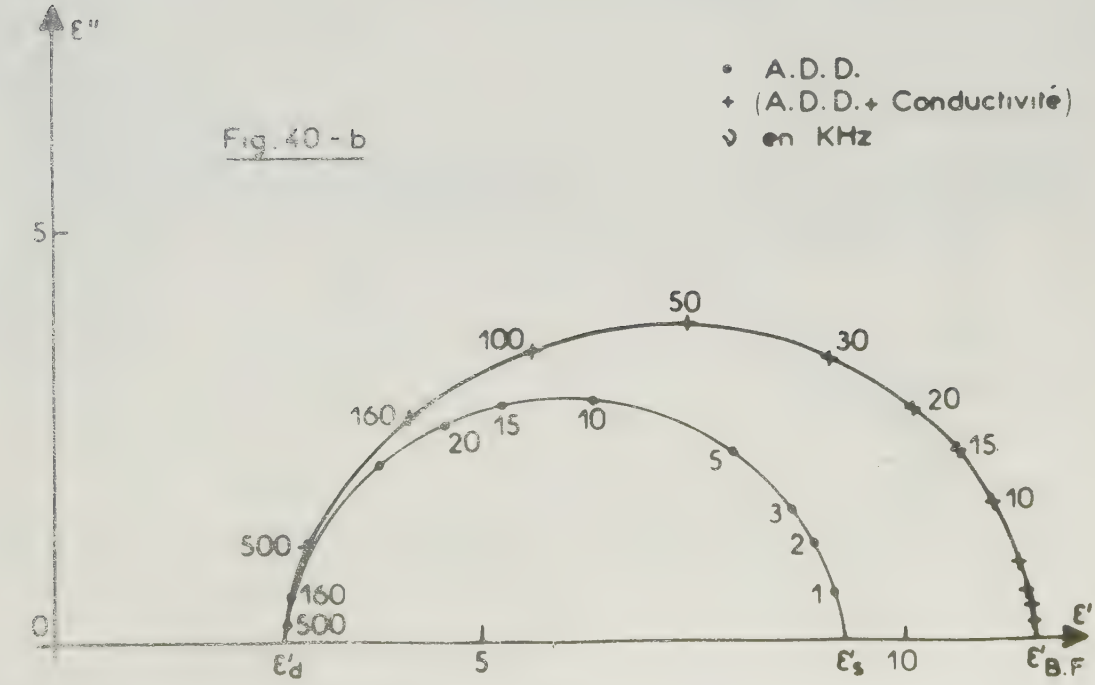
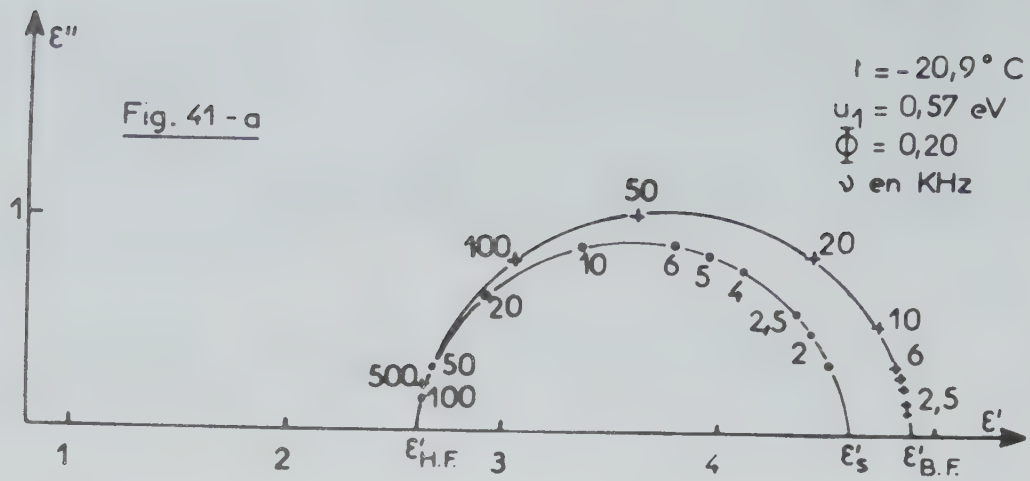
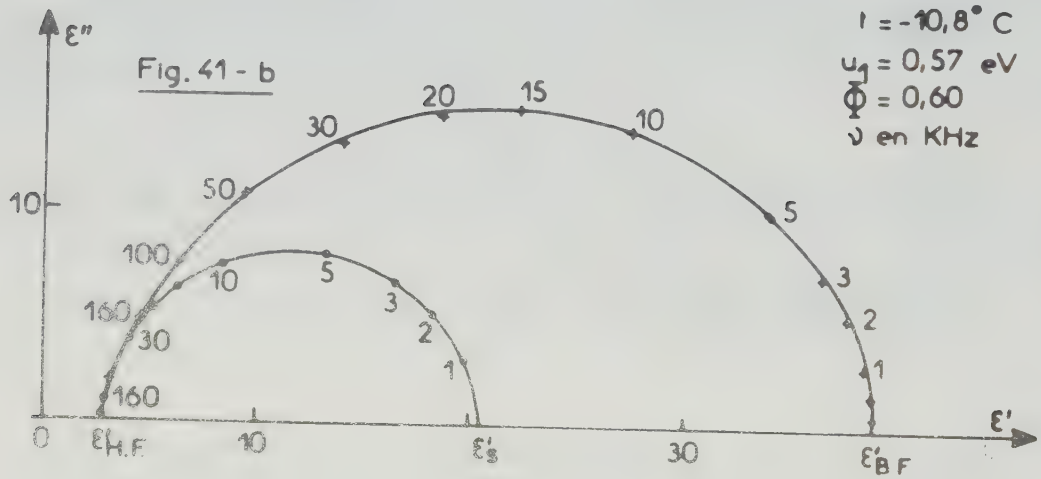
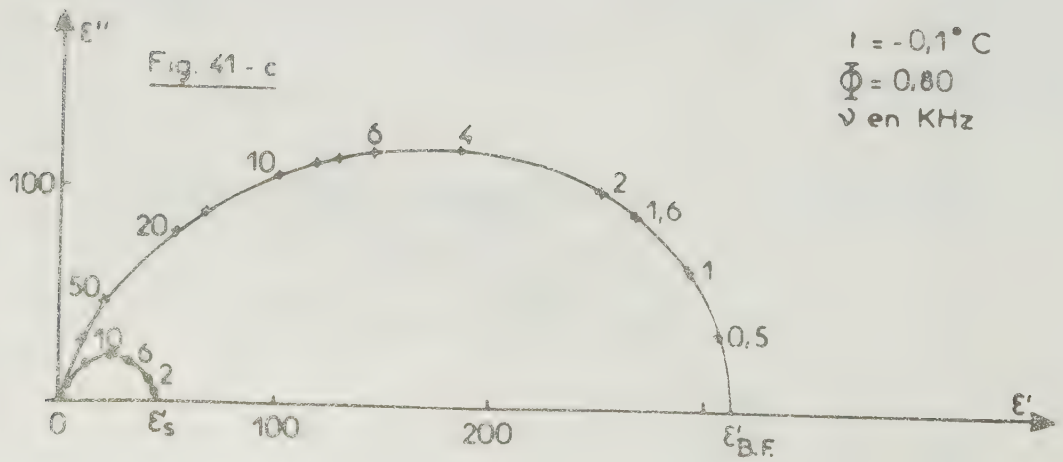


Fig. 40 - b


ε''
Fig. 41 - a
t = -20,9° C
u1 = 0,57 eV
Φ = 0,20
ν en KHz
1
50
100
20
10
6
5
4
2,5
2
500
50
100
20
10
6
2,5
ε'
1
2
ε'H.F
3
4
ε's
ε'B.F


ε''
Fig. 41 - b
t = -10,8° C
u1 = 0,57 eV
Φ = 0,60
ν en KHz
10
20
15
30
10
50
5
100
10
5
3
2
160
30
1
160
3
2
1
ε'
0
ε'H.F
10
ε's
30
ε'B F


ε''
Fig. 41 - c
t = -0,1° C
Φ = 0,80
ν en KHz
100
6
4
10
2
20
1,6
1
50
0,5
10
6
2
ε'
0
ε's
100
200
ε'B.F

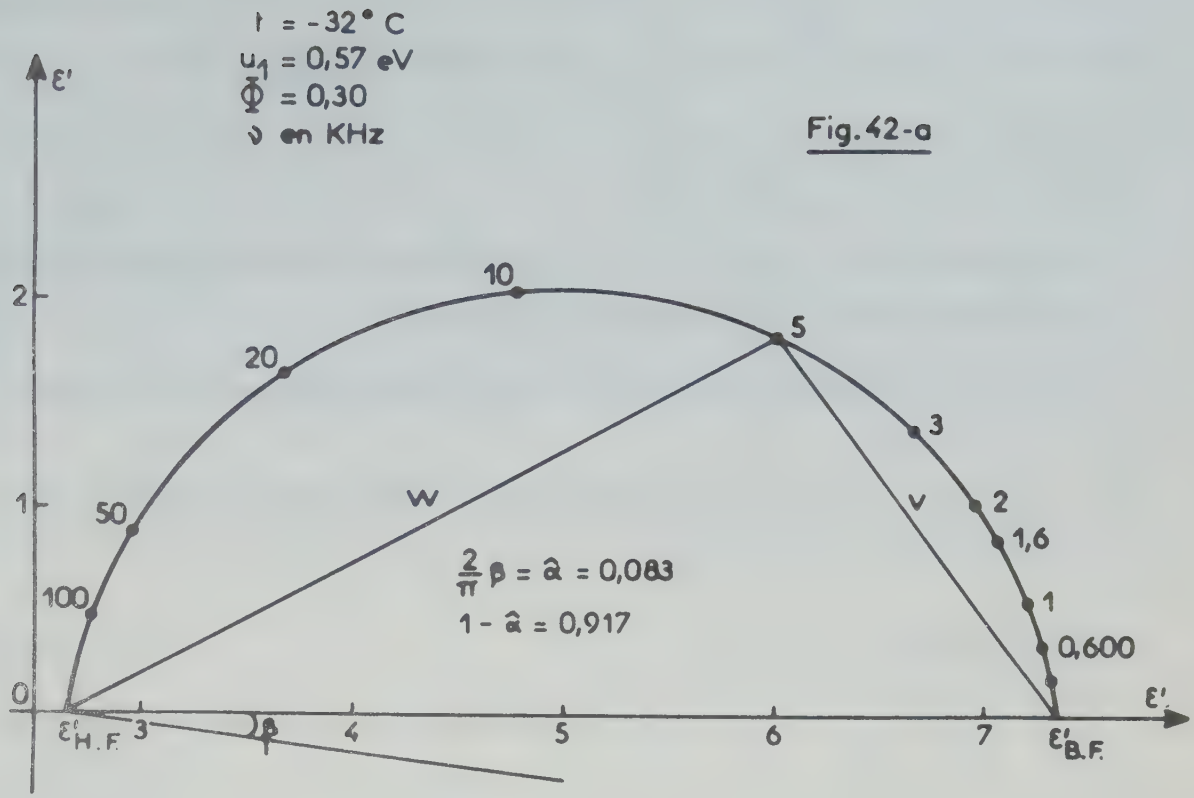


Fig. 42-a

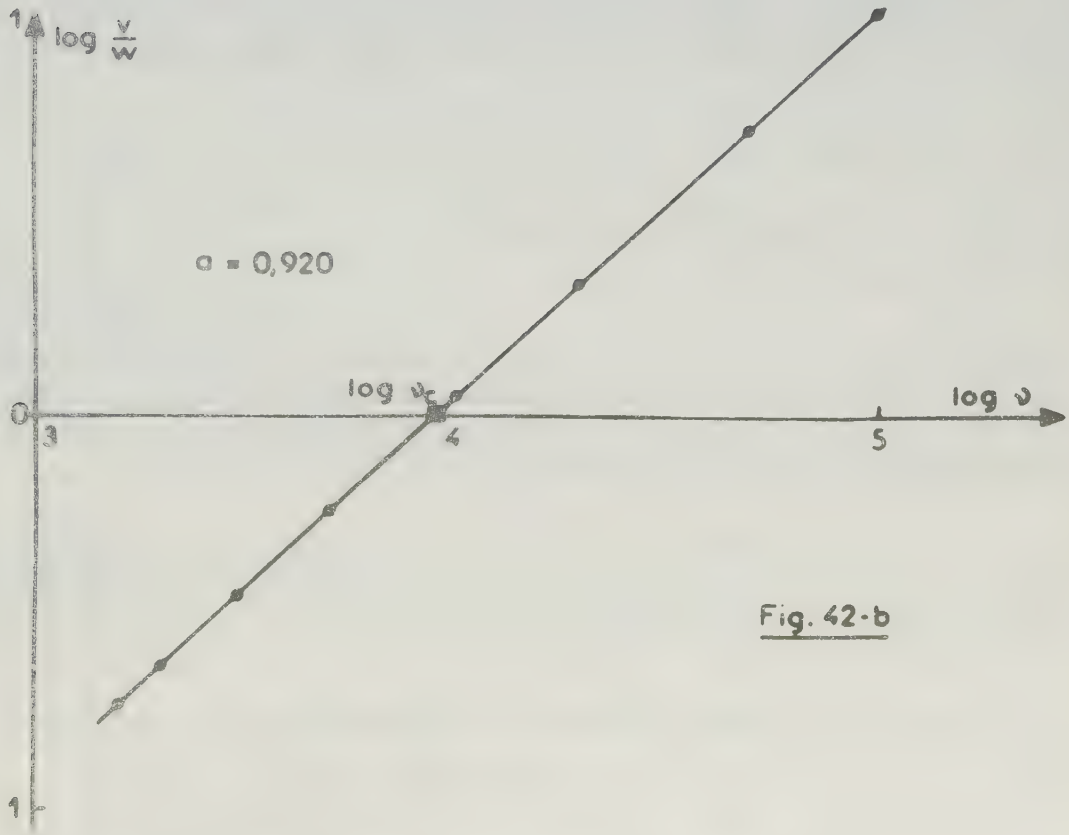


Fig. 42-b

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_{H.F.} + \frac{\varepsilon'_{B.F.} - \varepsilon'_{H.F.}}{1 + (j\omega\hat{\tau})^{(1-\hat{\alpha})}}$$

en désignant par $\varepsilon'_{H.F.}$ et $\varepsilon'_{B.F.}$ respectivement les valeurs limites de ε' aux hautes fréquences et aux basses fréquences.

$\hat{\tau} = \frac{1}{2\pi\nu_c}$ représente le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion.

Dans le tableau ci-dessous sont consignées les valeurs de $\hat{\alpha}$ correspondant aux différents Φ .

TABLEAU 23

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$\hat{\alpha}$	0,028	0,050	0,083	0,100	0,117	0,156	0,172		

b) Influence de la température.

Si l'on porte dans un graphique le logarithme décimal de la fréquence de relaxation ν_c en fonction de l'inverse de la température absolue T correspondante, on constate que les points définissent une droite, et cela quelle que soit la fraction volumique Φ et l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée (Fig. 43 a et 43 b).

(Les tableaux n° 24, 25 et 26 donnent les valeurs de log ν_c en fonction de la température, pour les différentes valeurs de Φ et de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.)

ν_c est donc fonction de T suivant une relation de la forme :

$$\nu_c = \hat{A}\ e^{-\hat{u}/kT}$$

Nous indiquerons ultérieurement quelles sont les valeurs $\hat{u}$ de l'énergie d'activation obtenues.

TABLEAU 24

$u_{1\ Cond.}$ = 0, 57 eV	log ν_c								
t° C \ Φ	0, 10	0, 20	0, 30	0, 40	0, 50	0, 60	0, 70	0, 80	0, 90
- 0, 1	5, 65	5, 52	5, 35	5, 16	4, 90	4, 62	4, 26	3, 66	2, 71
- 10, 8	5, 23	5, 10	4, 94	4, 74	4, 46	4, 20	3, 82	3, 23	2, 30
- 20, 9	4, 80	4, 66	4, 49	4, 27	4, 05	3, 76	3, 39	2, 82	1, 88
- 32	4, 25	4, 11	3, 92	3, 74	3, 52	3, 22	2, 85	2, 24	1, 31
- 38	3, 95	3, 82	3, 64	3, 44	3, 20	2, 94	2, 56	1, 97	1, 04
- 44, 7	3, 59	3, 45	3, 28	3, 07	2, 85	2, 57	2, 18	1, 58	

TABLEAU 25

$u_{1\ Cond.}$ = 0, 37 eV	log ν_c								
t° C \ Φ	0, 10	0, 20	0, 30	0, 40	0, 50	0, 60	0, 70	0, 80	0, 90
- 0, 1	5, 65	5, 52	5, 35	5, 16	4, 90	4, 62	4, 26	3, 66	2, 71
- 10, 8	5, 34	5, 22	5, 06	4, 8	4, 60	4, 32	3, 97	3, 39	2, 44
- 20, 9	5, 06	4, 95	4, 78	4, 57	4, 34	4, 04	3, 70	3, 11	2, 15
- 32	4, 68	4, 57	4, 40	4, 19	3, 95	3, 68	3, 30	2, 75	1, 81
- 38	4, 48	4, 38	4, 21	4, 02	3, 75	3, 48	3, 11	2, 58	1, 60
- 44, 7	4, 26	4, 16	3, 97	3, 76	3, 52	3, 25	2, 86	2, 34	1, 38

TABLEAU 26

$u_{1\ Cond.}$ = 0, 22 eV	log ν_c								
t° C \ Φ	0, 10	0, 20	0, 30	0, 40	0, 50	0, 60	0, 70	0, 80	0, 90
- 0, 1	5, 65	5, 52	5, 35	5, 16	4, 90	4, 62	4, 26	3, 66	2, 71
- 10, 8	5, 47	5, 34	5, 16	4, 95	4, 74	4, 44	4, 08	3, 50	2, 56
- 20, 9	5, 30	5, 17	4, 98	4, 79	4, 56	4, 26	3, 90	3, 35	2, 40
- 32	5, 07	4, 94	4, 77	4, 55	4, 34	4, 04	3, 66	3, 13	2, 20
- 38	4, 95	4, 82	4, 64	4, 43	4, 21	3, 91	3, 54	3, 01	2, 08
- 44, 7	4, 80	4, 67	4, 48	4, 28	4, 05	3, 76	3, 40	2, 86	1, 95

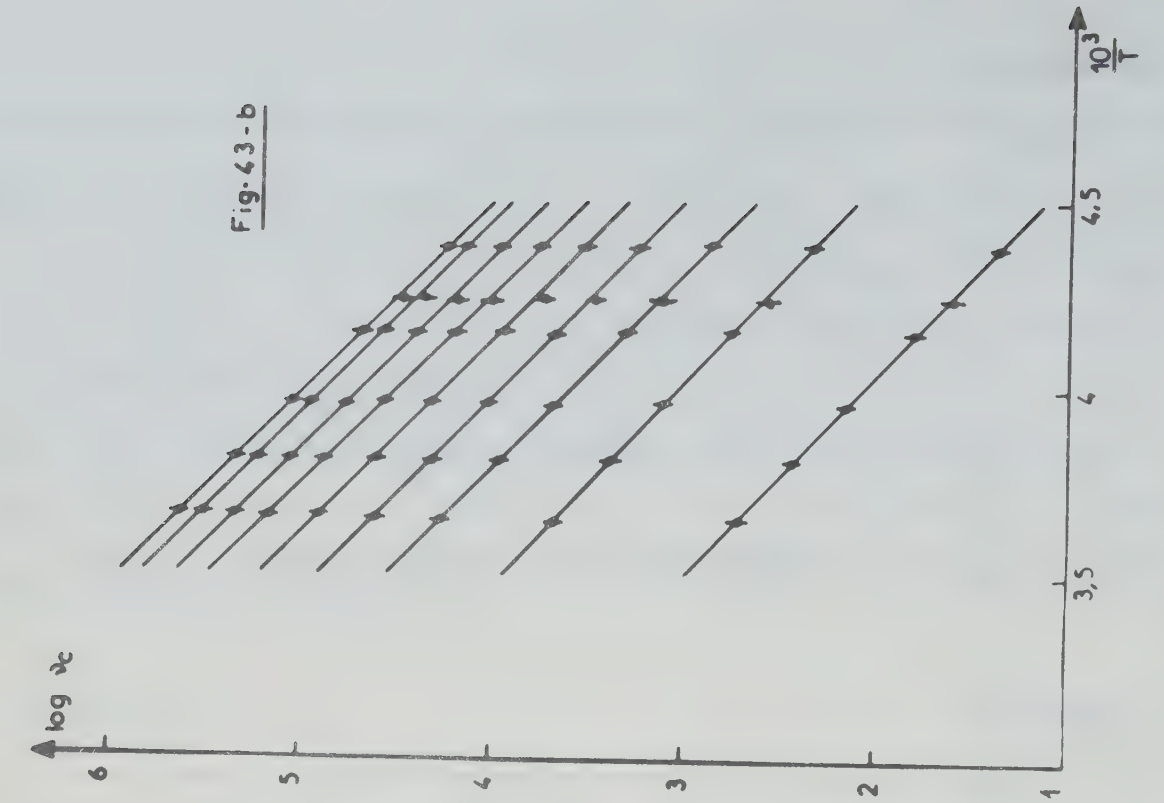


Fig. 43-b

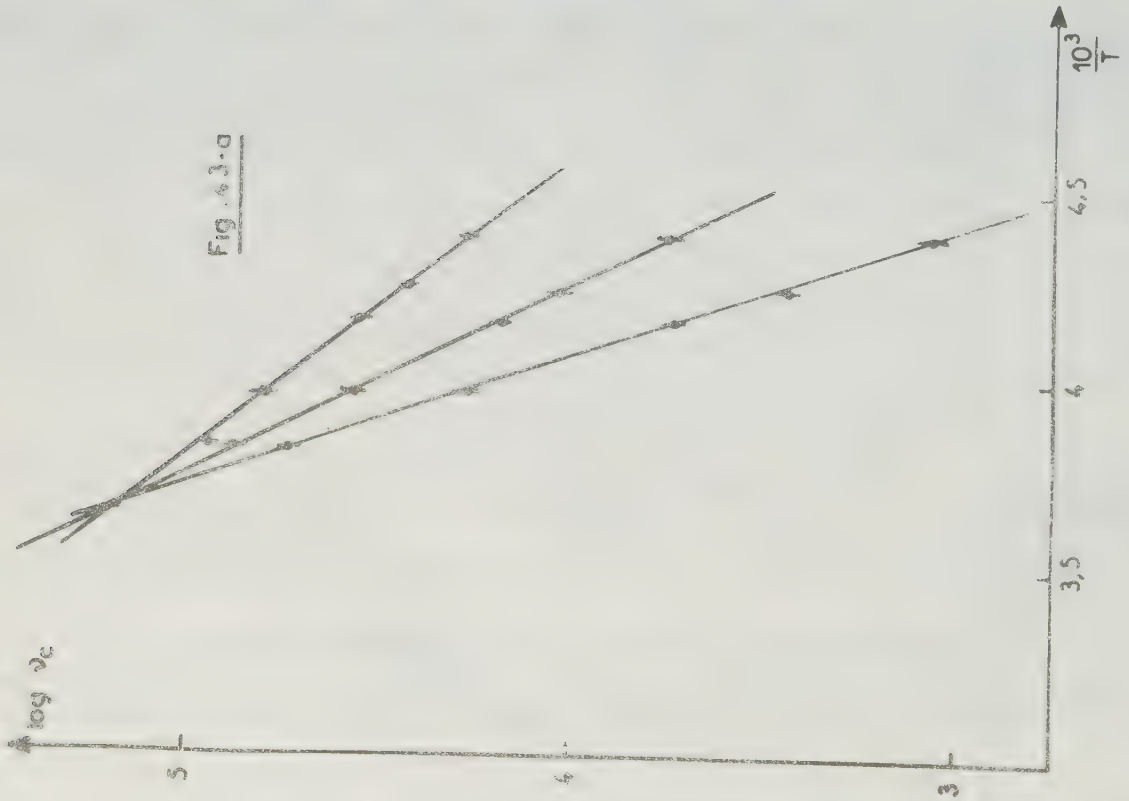


Fig. 43-a

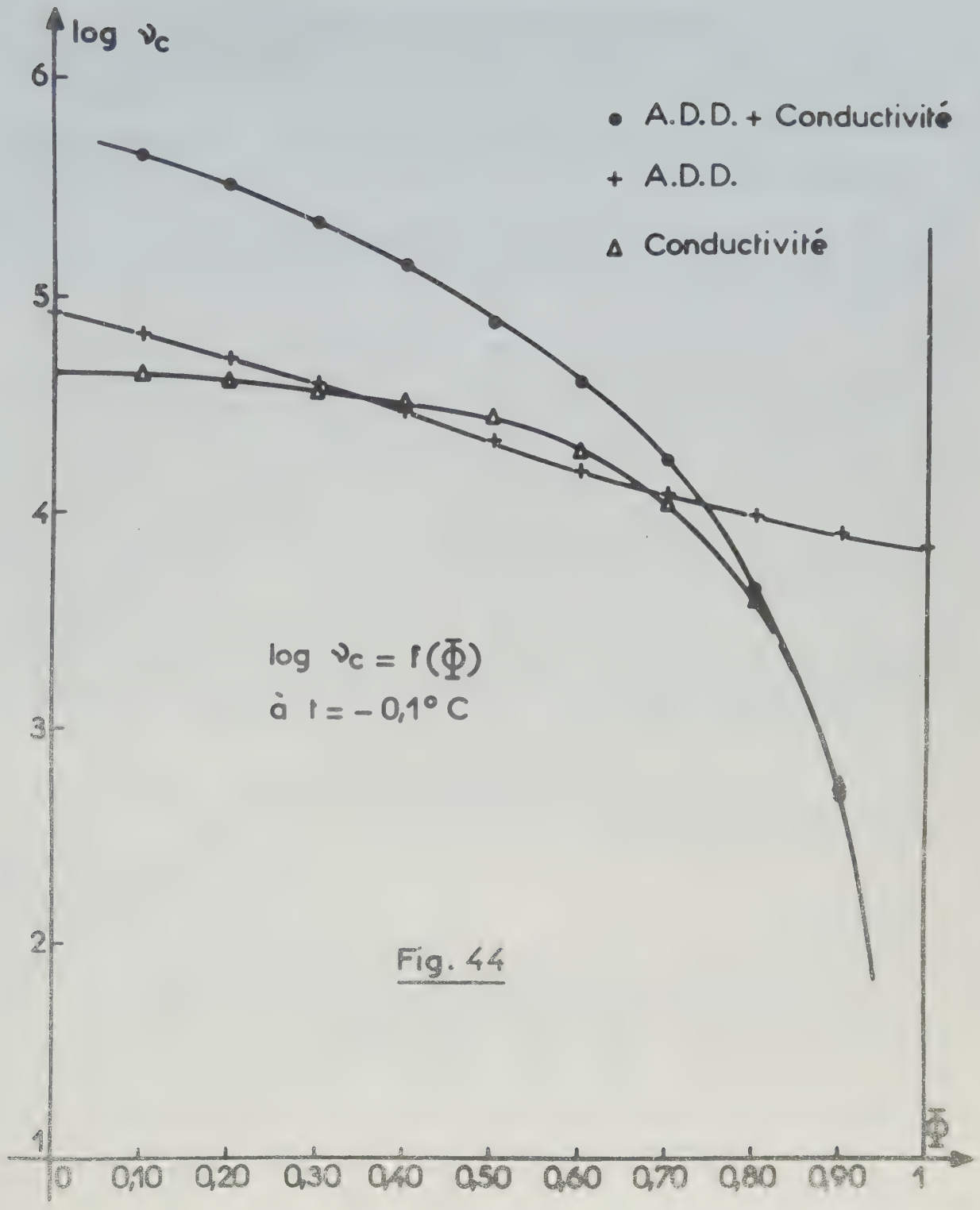

log ν_c
6
5
4
3
2
1
• A.D.D. + Conductivité
+ A.D.D.
Δ Conductivité
log $\nu_c = f(\Phi)$
à $t = -0,1°C$
Φ
0
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
1

Fig. 44

c) Influence de la fraction volumique.

A énergie d'activation de conductivité donnée, les droites d'absorption relatives aux différentes valeurs de Φ ont même pente, mais leur ordonnée à l'origine, log A , dépend de la valeur de la fraction volumique : la valeur de log A diminue lorsque Φ augmente (Fig. 43).

Il en résulte qu'à une température donnée la position de la bande de relaxation dépend de la fraction volumique Φ .

La courbe de la figure n° 44 montre la variation de log ν_c en fonction de Φ , à $t = -0,1°C$.

Pour comparaison, on donne également sur cette figure les courbes analogues qui correspondraient au cas de l'absorption dipolaire DEBYE et au cas de l'absorption par conduction pure.

d) Valeurs de l'énergie d'activation.

L'analyse des tableaux n° 24 , 25 et 26 et des figures correspondantes (Fig. 43) montre que, quel que soit Φ , l'énergie d'activation de la relaxation a une valeur $\hat{u}$ proche de la valeur u_1 de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de $\hat{u}$ déterminées à partir des droites log $\nu_c = f(1/T)$ en fonction de Φ et de u_1 .

TABLEAU 27

u_1 Cond. \ Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
0,57 eV	0,58	0,58	0,58	0,59	0,57	0,57	0,58	0,58	0,58
0,37 eV	0,38	0,38	0,39	0,39	0,38	0,38	0,39	0,37	0,37
0,22 eV	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,22	0,22

e) Valeurs de la permittivité aux extrêmités du domaine de relaxation.

Dans le tableau n° 28 sont consignées les valeurs limites de la permittivité aux hautes fréquences et aux basses fréquences, valeurs qui sont indépendantes de la température.

TABLEAU 28

Φ	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1,37	1,95	2,92	4,63	8,00	15,63	37,04	125	1.000
$\varepsilon'_{B.F.}$	3,43	4,87	7,27	11,57	19,99	39,04	92,41	312,3	2.495
$\varepsilon'_{H.F.}/\varepsilon'_2$	1,37	1,95	2,91	4,64	8,00	15,62	37,00	124,9	994
$\varepsilon'_{H.F.}$	2,554	2,609	2,665	2,722	2,780	2,838	2,897	2,957	3,018
$\left(\frac{\varepsilon'_{1d}-\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d}-\varepsilon'_{H.F.}}\right)^3 \frac{\varepsilon'_{H.F.}}{\varepsilon'_2}$	1,37	1,96	2,91	4,63	8,04	15,63	36,89	124	988,39

La comparaison entre les valeurs de $\varepsilon'_{H.F.}$ et celles de ε'_d (Tableau n°13) montre que $\varepsilon'_{H.F.}$ et ε'_d sont identiques, ce qui est normal puisque aux fréquences optiques il n'y a plus ni absorption par conduction ni absorption dipolaire DEBYE.

Quant à $\varepsilon'_{B.F.}$, la comparaison entre le tableau n° 28 et le Tableau n°9 montre que ses valeurs s'identifient à celles de ε'_ℓ, ce qui est normal puisque aux plus basses fréquences, le phénomène de conduction est prépondérant.

L'analyse du tableau n° 28 montre d'ailleurs que les variations de $\varepsilon'_{H.F.}$ en fonction de Φ sont correctement représentées par la formule :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1d}-\varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d}-\varepsilon'_{H.F.}}\right)^3 \frac{\varepsilon'_{H.F.}}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

ou encore

$$\frac{\varepsilon'_{B.F.}}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

f) Conclusions.

Dans le cas d'un "recouvrement fort" des domaines d'absorption dipolaire DEBYE et d'absorption par conduction de la phase dispersée, la relaxation d'une émulsion est caractérisée, pour $\Phi \leq 0,70$ par une permittivité complexe de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\hat{\tau})^{(1-\hat{\alpha})}}$$

analogue à une représentation de type DEBYE.

ε'_d et ε'_ℓ respectivement permittivité limite de l'émulsion aux plus hautes fréquences et aux plus basses fréquences, vérifient les relations limites déduites de la formule de T. HANAI.

Le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion ($\hat{\tau} = \frac{1}{2\pi\nu_c}$) est de la forme : $\hat{\tau} = \hat{B}\ e^{\hat{u}/kT}$

La valeur de $\hat{u}$, indépendante de Φ , est sensiblement égale à la valeur u_i de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

$\hat{B}$ dépend de la valeur de Φ , fraction volumique de la phase dispersée : $\hat{B}$ est d'autant plus grand que Φ est plus grand.

Pour $\Phi > 0,70$, la relaxation n'est pas caractérisée par une représentation de type DEBYE. Cependant on peut encore définir une énergie d'activation $\hat{u}$ pour la relaxation, que l'on trouve égale à l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

Quel que soit Φ , la relaxation du mélange binaire rend donc compte, du point de vue de l'énergie d'activation, de l'absorption par conductivité de la phase dispersée.

F) CONCLUSIONS.

Il nous a paru indispensable, en raison de la diversité des résultats obtenus par l'analyse numérique de la formule de T. HANAI, de procéder à une récapitulation d'ensemble permettant de mettre en relief les différents résultats que nous avons obtenus.

Pour représenter les propriétés diélectriques d'un mélange binaire constitué d'une dispersion de sphères d'une substance 1 au sein d'une phase continue formée d'une substance 2 , T. HANAI propose la formule :

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

ε^*_1 , ε^*_2 et ε^* représentent respectivement la permittivité complexe du constituant 1 , du constituant 2 , et du mélange (émulsion) ; Φ désigne la fraction volumique du constituant 1 dans le mélange.

La validité de cette formule a été vérifiée expérimentalement dans le domaine des basses fréquences et dans le domaine des hautes fréquences par T. HANAI et d'autres auteurs.

Cependant, à notre connaissance, aucune explication de la formule 1 n'avait été tentée à ce jour, qui permette de prévoir le type de relaxation observable pour les émulsions dont la permittivité complexe vérifie la théorie de T. HANAI.

C'est ce problème que nous nous sommes attachés à résoudre, en procédant à l'analyse numérique de la formule de T. HANAI dans le cas d'une phase dispersée absorbante et d'une phase continue non absorbante.

a) Dans le cas d'un mélange binaire constitué d'une substance conductrice ne présentant pas d'absorption dipolaire DEBYE, (ε'_{1s} , $\chi_{1s} = \chi_{1\infty}\, e^{-u_1/kT}$) dispersée au sein d'une phase continue non conductrice et non polaire (ε'_2) , la formule de T. HANAI rend compte d'une

relaxation de type DEBYE, la permittivité complexe ε^* du mélange étant de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

ε'_s , permittivité du mélange à des fréquences suffisamment élevées pour que l'absorption par conduction de la phase dispersée soit nulle, est donnée par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

ε'_ℓ , permittivité statique du mélange étant donnée par :

$$\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

τ , temps de relaxation macroscopique du mélange vérifie une représentation d'ARRHENIUS de la forme :

$$\tau = B\ e^{u/kT}$$

u , indépendant de Φ , et défini comme l'énergie d'activation de la relaxation, est égal à u_1 , énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

La valeur de B est fonction de la fraction volumique Φ et de la conductivité χ_{1s} de la phase dispersée :

- B est d'autant plus grand que Φ est plus grand.
- B est d'autant plus petit que $\chi_{1\infty}$ est plus grand.

b) Dans le cas d'un mélange binaire constitué d'une substance non conductrice présentant une adsorption dipolaire DEBYE dispersée au sein d'une phase non conductrice et non polaire (ε'_2) , la formule de T. HANAI rend compte d'une relaxation de type DEBYE, la permittivité complexe ε^* du mélange étant de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\bar{\tau})^{(1-\bar{\alpha})}}$$

ε'_d , permittivité du mélange aux fréquences optiques, est donné par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

ε'_s , permittivité du mélange à des fréquences suffisamment basses pour que la polarisation par orientation de la phase dispersée soit maximum, est donné par :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}$$

$\bar{\tau}$, temps de relaxation macroscopique du mélange, vérifie une représentation d'ARRHENIUS de la forme :

$$\bar{\tau} = \bar{B}\ e^{\bar{u}/kT}$$

- $\bar{u}$, pratiquement indépendant de Φ et défini comme l'énergie d'activation de la relaxation, est égal à $\overline{u_1}$, énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

- $\bar{B}$ est d'autant plus grand que Φ est plus grand.

c) La phase continue étant non conductrice et non polaire, si la phase dispersée présente deux absorptions (par conduction et A. D. D.) dont les domaines de fréquences sont disjoints, la formule de T. HANAI rend compte de deux relaxations nettement différenciées, l'une située en basses fréquences correspondant à l'absorption par conduction de la phase dispersée, l'autre située en hautes fréquences correspondant à l'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

d) La phase continue étant non conductrice et non polaire, si la phase dispersée présente deux absorptions (conduction et absorption dipolaire DEBYE) dont les domaines se recouvrent, plusieurs cas sont à considérer.

- si le recouvrement des deux domaines est faible, les résultats diffèrent peu de ceux énoncés en c).

- si le recouvrement des deux domaines est moyen, les résultats sont complexes : on trouve en général que l'énergie d'activation de la relaxation a une valeur comprise entre la valeur de l'énergie d'activation d'absorption dipolaire DEBYE et la valeur de l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée.

- si le recouvrement des deux domaines est important, la conductivité de la phase dispersée impose son énergie d'activation à la relaxation présentée par l'émulsion.

La figure n° 45 résume de manière qualitative les différents résultats énoncés ci-dessus.

Fig. 45 - a

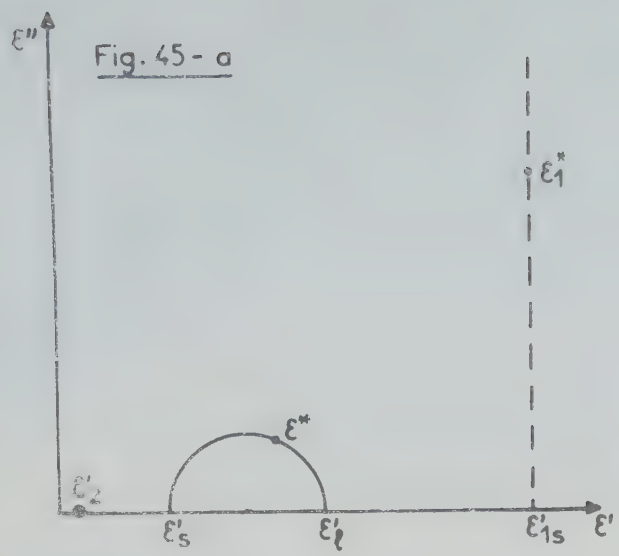


Fig. 45 - b

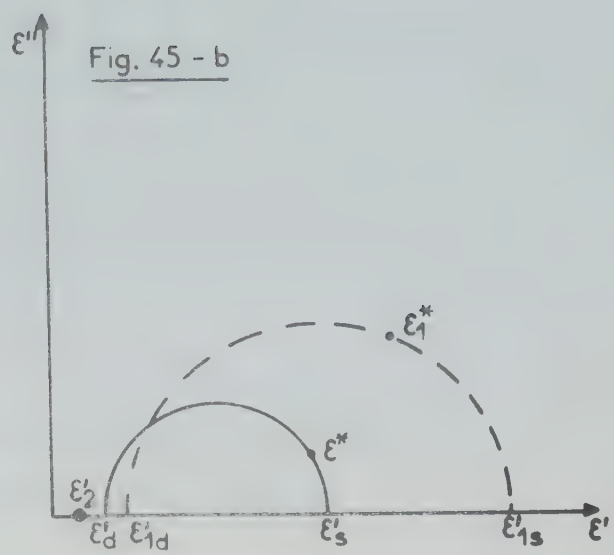


Fig. 45 - c

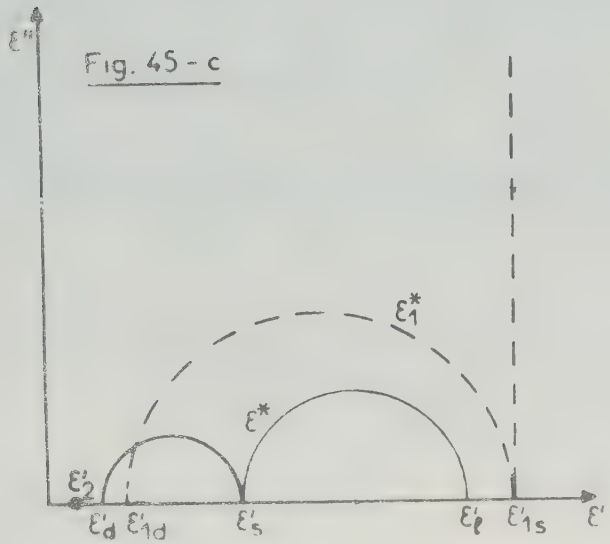


Fig. 45 - d

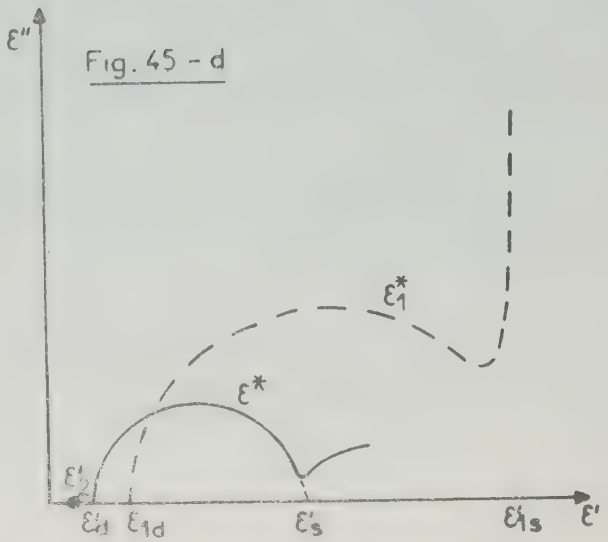


Fig. 45 - e

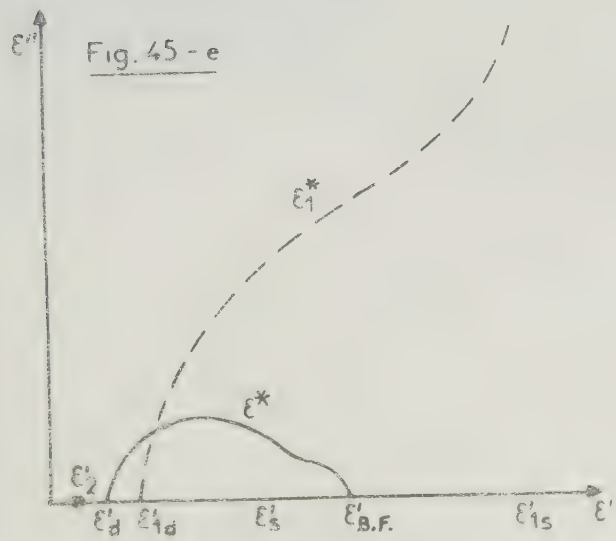
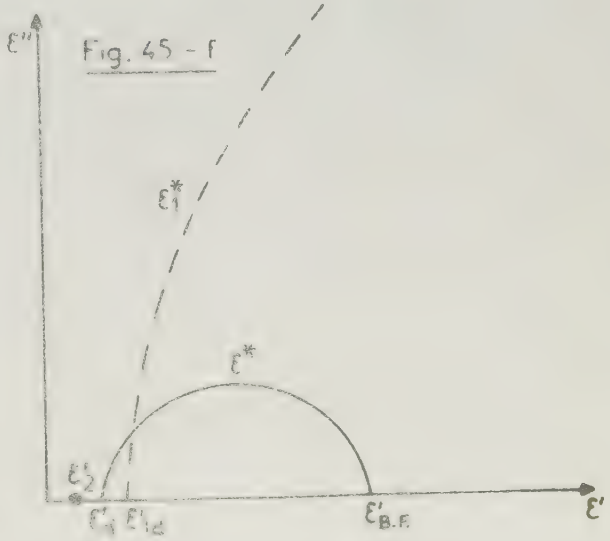


Fig. 45 - f



D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE EXPERIMENTALE DES EMULSIONS D'EAU ET DES EMULSIONS DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES

A) INTRODUCTION.

B) PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU ET DES EMULSIONS DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES DANS LE DOMAINE DES BASSES FREQUENCES (100 Hz - 3 MHz).

C) PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU ET DES EMULSIONS DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES DANS LE DOMAINE DES HAUTES FREQUENCES (600 MHz - 10 GHz).

D) CONCLUSIONS.

E) TABLEAUX (permittivité complexe des émulsions d'eau et des émulsions de solutions salines).

A) INTRODUCTION.

Nous allons maintenant rapporter un certain nombre de travaux relatifs aux propriétés diélectriques des émulsions d'eau et des émulsions de solutions salines aqueuses.

Ainsi qu'il l'a déjà été signalé, les résultats rapportés font partie de tout un ensemble de résultats qui sont le fruit d'une étude générale entreprise au Laboratoire, et dont les grandes lignes directrices sont les suivantes :

- Etude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et des émulsions de solutions salines aqueuses.

- Etude de l'évolution dans le temps des propriétés diélectriques des émulsions d'eau surfondue et des émulsions de solutions salines aqueuses surfondues ou sursaturées.

- Etude de l'évolution dans le temps des propriétés diélectriques des émulsions de glace ou de glace dopée obtenues par rupture de surfusion d'émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses.

La première étude a fait l'objet de nos propres travaux de recherche ainsi que de ceux de J. LACHAISE dans le domaine des basses fréquences (100 Hz - 3 MHz), l'étude dans le domaine des hautes fréquences ayant été menée à bien par J.P. LE PETIT, J. LECHENAUD, J. REESS et A. FARRANDO.

L'étude de l'évolution dans le temps des propriétés diélectriques des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses surfondues, amorcée par J. LACHAISE et nous-mêmes, constitue actuellement l'objet des travaux de recherche de J. LACHAISE et M. MATHURIN.

Nous avons également participé à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions de glace, en nous attachant à l'étude des paramètres ε' et ε'' de la relaxation qu'elles présentent, l'évolution dans le temps faisant plus particulièrement l'objet des travaux de G. EVRARD, B. LAGOURETTE, J.P. MONTFORT et H. SAINT-GUIRONS.

Signalons enfin que A. BARBIER a entrepris une étude des propriétés diélectriques de la glace obtenue par rupture de surfusion d'eau surfondue, C. BONED étudiant les propriétés diélectriques de la glace dotée de sels, obtenue par rupture de surfusion de solutions salines aqueuses surfondues.

Dans ce qui suit, seuls sont rapportés les résultats relatifs aux propriétés diélectriques des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses, pour lesquels une confrontation complète avec les résultats de l'analyse numérique de la formule de T. HANAI est actuellement possible.

En effet, en raison de la complexité du comportement diélectrique des émulsions de glace, une confrontation analogue n'est pas possible dans ce cas, et nous ne ferons qu'indiquer dans la conclusion du chapitre, quelles sont les possibilités d'extension de la méthode adoptée pour l'étude des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses.

B) PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU, D'EAU LOURDE OU DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES DANS LE DOMAINE DE FREQUENCES 100 Hz - 3 MHz.

L'étude expérimentale des émulsions d'eau, d'eau lourde ou de solutions salines aqueuses dans la bande de fréquences 100 Hz - 3 MHz a permis de mettre en évidence une relaxation analogue à une relaxation dipolaire DEBYE.

Après avoir indiqué les caractères généraux de la relaxation observée, nous étudierons l'influence de la température, de la fraction volumique et de la nature de la phase dispersée ; nous comparerons ensuite les observations expérimentales aux prévisions théoriques obtenues par l'analyse numérique de la formule de T. HANAI.

a) Caractères généraux de la relaxation. (Tableau I)

Pour une émulsion de fraction volumique donnée et une température d'étude déterminée, la variation de sa permittivité complexe relative $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ se caractérise, lorsque la fréquence augmente, par :

- une décroissance de ε' d'une valeur limite en basses fréquences ε'_l à une valeur limite en hautes fréquences ε'_s .
- une augmentation puis une diminution de ε'' .

Les courbes représentant les variations de ε' et ε'' en fonction du logarithme de la fréquence ν ont la même allure que celles qui correspondent à une absorption dipolaire DEBYE (Fig. 46a, 47a).

De plus, dans le plan complexe, la courbe représentant les variations de ε'' en fonction de ε' est assimilable à un demi cercle, ou à un arc de cercle dont le centre est situé très légèrement en-dessous de l'axe des ε' , suivant le cas (Fig. 46b , 47b).

Pour déterminer la fréquence ν_c du maximum de ε'' on a

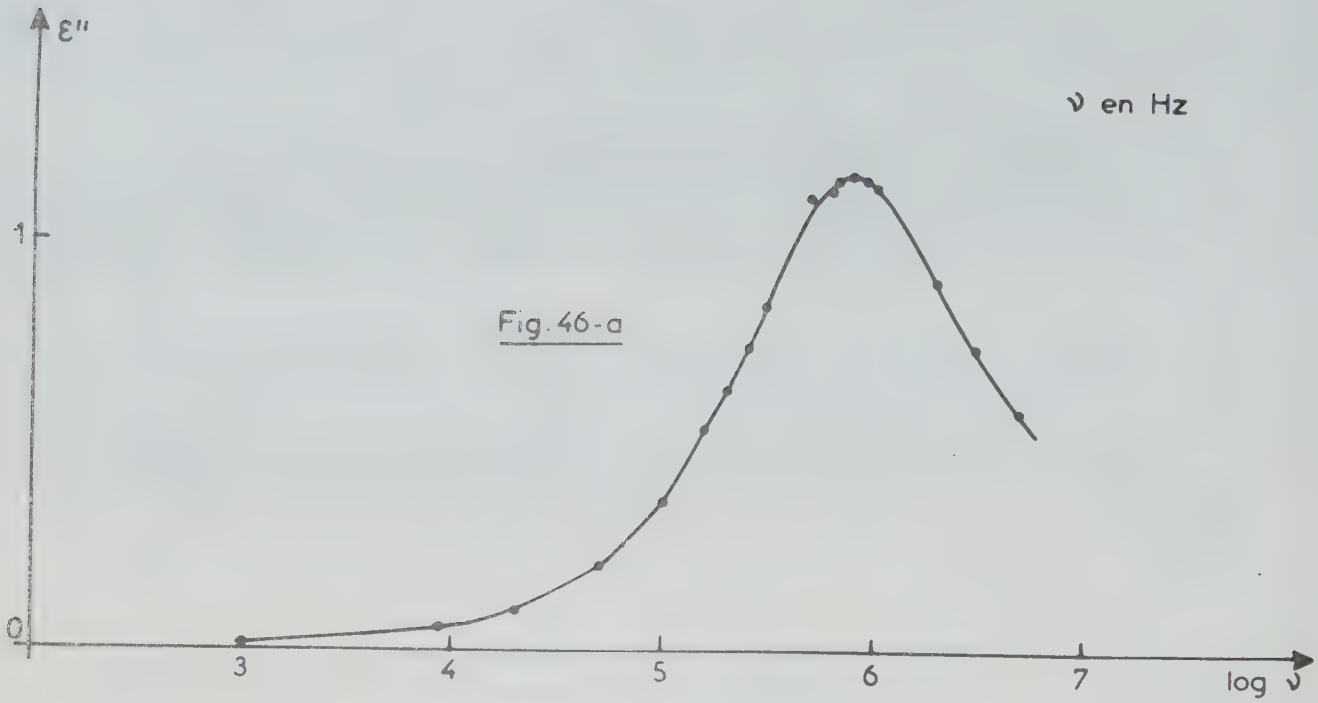


Fig. 46-a

EMULSION D'EAU
DE FRACTION VOLUMIQUE
$\Phi = 0,36$
($t = +15°C$)

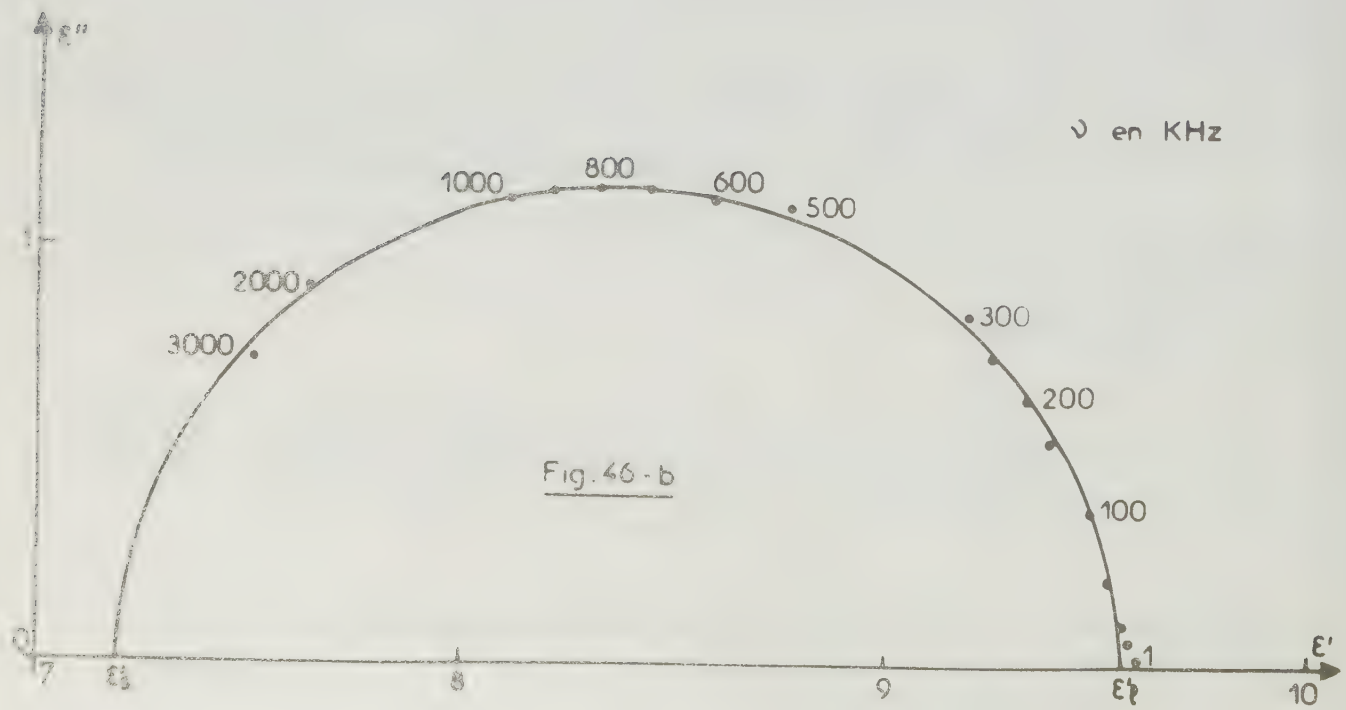


Fig. 46-b

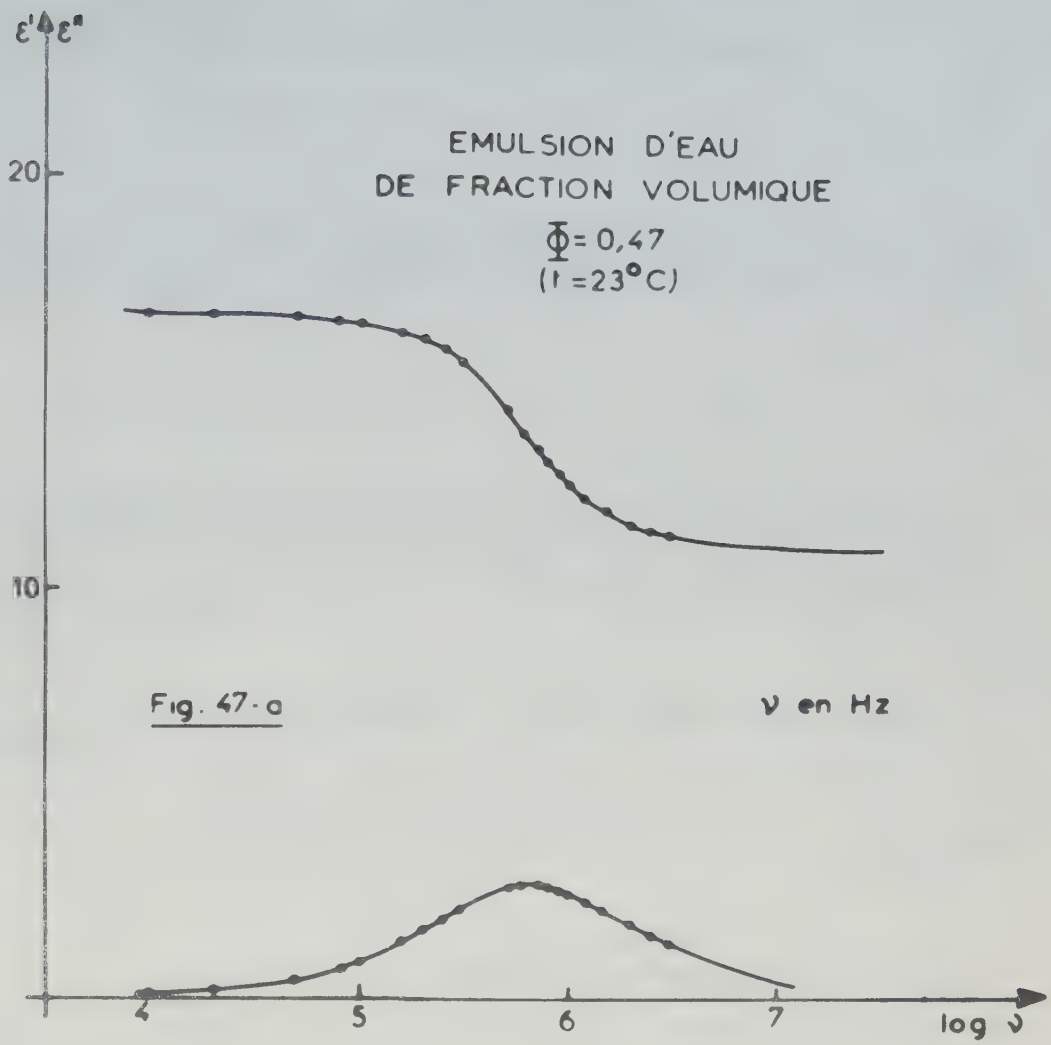


Fig. 47-a

ν en Hz

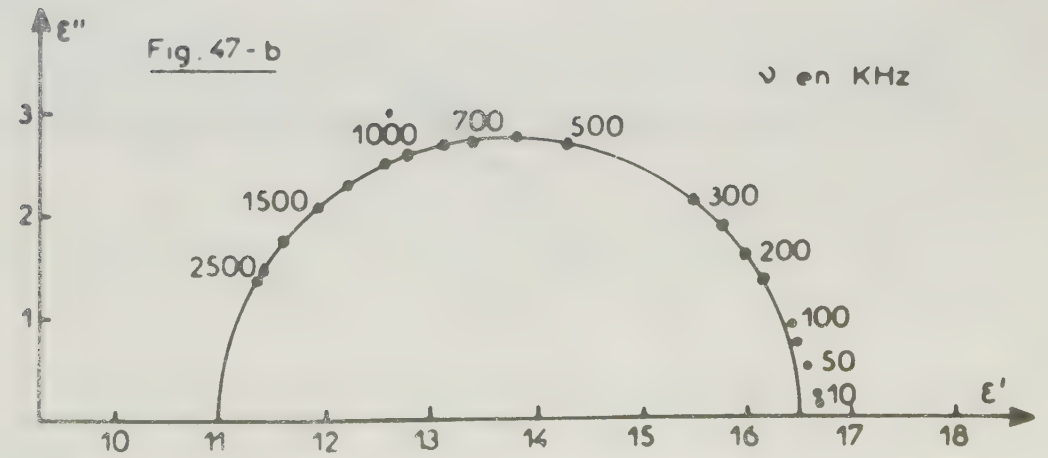


Fig. 47-b

ν en KHz

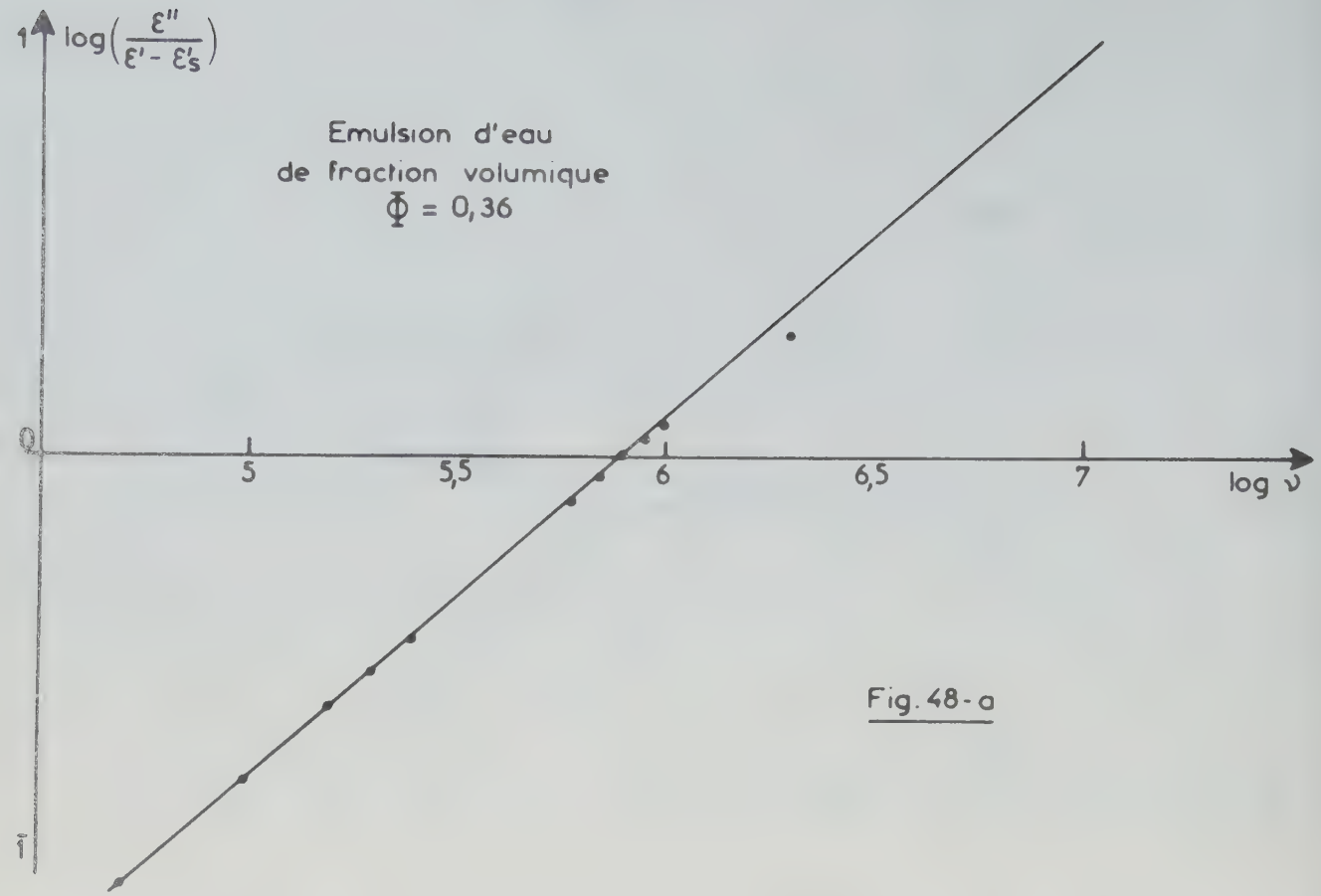


Fig. 48 - a

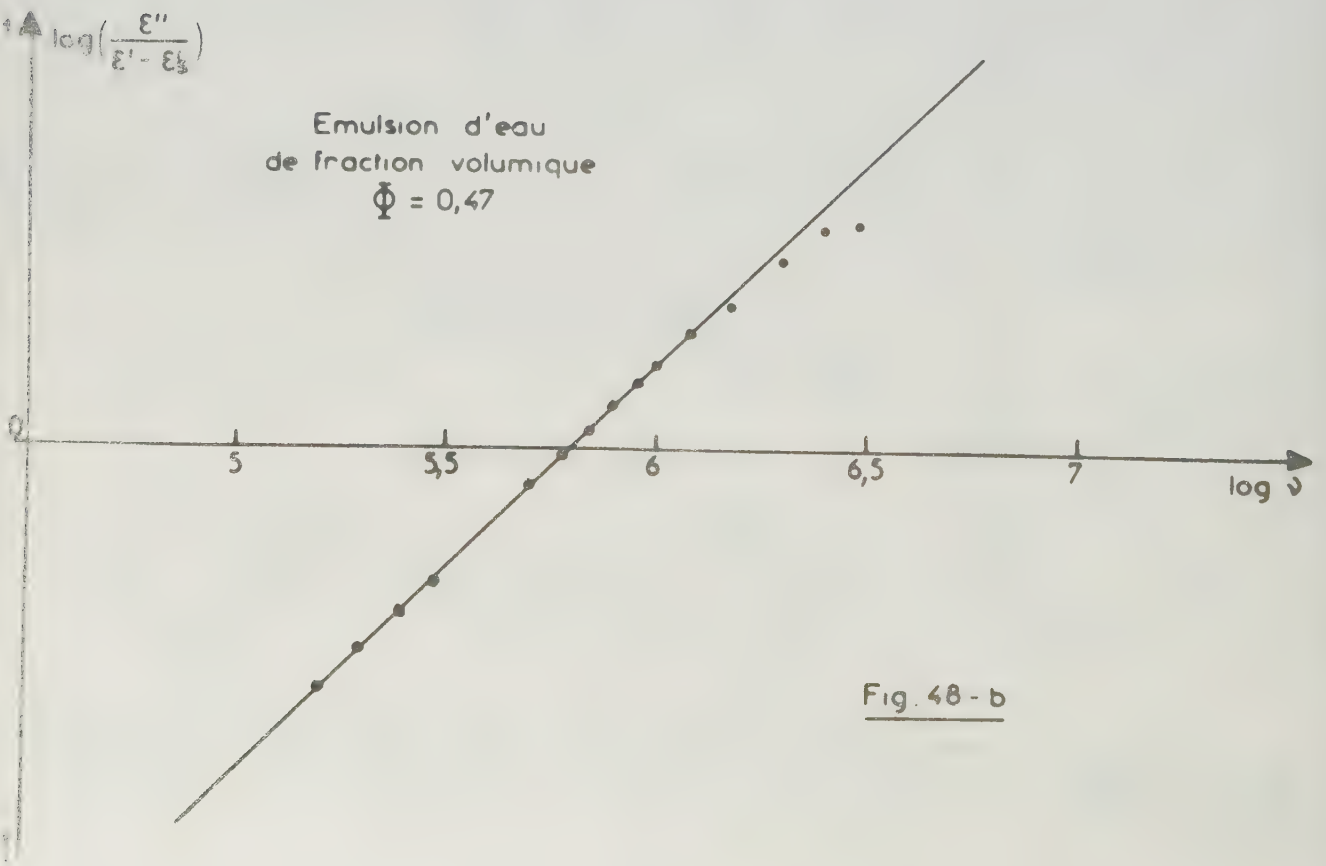


Fig. 48 - b

opéré suivant la méthode indiquée en (III , 1 , B), en portant $\log (\frac{v}{w})$ en fonction de $\log \nu$.

Comme dans pratiquement tous les cas le diagramme de COLE-COLE est un demi-cercle ($\alpha \simeq 0$), on a $v/w \simeq \varepsilon''/\varepsilon' - \varepsilon'_s$ et la fréquence d'absorption est déterminée à partir de la droite d'équation :

$$\log \frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s} = \log \nu - \log \nu_c$$

en désignant par ν_c la fréquence correspondant au maximum de ε'' .
Nous donnons comme exemples les deux émulsions d'eau de fractions volumiques $\Phi = 0,36$ et $\Phi = 0,47$ (Fig. 48).

On a donc : $$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s} = \frac{\nu}{\nu_c} = \omega \tau \qquad \text{avec} \qquad \tau = \frac{1}{2 \pi \nu_c}$$

ce qui montre que le paramétrage en fréquence du diagramme de COLE-COLE est identique à celui qui correspond à une absorption dipolaire DEBYE à temps de relaxation unique ou à temps de relaxations distribués suivant une répartition de COLE-COLE très étroite.

La permittivité complexe ε^* d'une émulsion peut donc se mettre sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_\ell - \varepsilon'_s}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

avec $\alpha << 1$.

ε'_ℓ représente la permittivité limite de l'émulsion aux basses fréquences, et ε'_s sa permittivité à des fréquences suffisamment élevées pour que l'absorption par conduction de la phase dispersée soit nulle et suffisamment basses pour que l'absorption dipolaire DEBYE soit négligeable.

La relaxation présentée par des émulsions d'eau au sein d'un support non conducteur et faiblement polaire est donc, pour $\Phi < 0,55$, analogue à une relaxation de type dipolaire DEBYE.

Il convient de remarquer que dans le domaine de fréquences exploré, aucune conduction d'ensemble des émulsions n'a été observée, ce qui est normal, la conductivité du support émulsionnant étant pratiquement nulle.

Pour obtenir des informations sur la relaxation, nous avons étudié l'influence de la température, de la fraction volumique et de la nature de la phase dispersée.

b) Influence de la température (entre +20°C et -10°C) (Tableau II)

Quelles que soient la nature et la fraction volumique de la phase dispersée, si l'on porte sur un diagramme la valeur du logarithme décimal de la fréquence ν_c correspondant au maximum d'absorption en fonction de l'inverse de la température absolue T de l'échantillon, les points expérimentaux définissent une droite d'absorption (Fig. 49 a).

On est alors conduit à écrire entre ν_c et T une relation de la forme :

$$\nu_c = A\, e^{-u/kT}$$

u représentant un paramètre positif ayant les dimensions d'une énergie, que nous appellerons énergie d'activation de relaxation de l'émulsion.

On trouve que la valeur expérimentale de u est de l'ordre de 0,25 eV quelle que soit la fraction volumique de la phase dispersée. (cf. Tableau 33).

La détermination de l'énergie d'activation u peut se faire suivant une autre méthode que celle consistant à porter $\log \nu_c$ en fonction de 1/T . En effet, la relaxation étant de type dipolaire DEBYE, on a vu que l'on pouvait écrire :

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s} = \frac{\nu}{\nu_c} = \omega\tau$$

Soit :

$$\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right] = \log \nu - \log \nu_c$$

Si la variation de ν_c en fonction de la température est donnée par :

$$\nu_c = A\, e^{-u/kT}$$

on a

$$\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right] = \log \nu - \log A + \frac{u}{kT}$$

soit

$$\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right] = \log \frac{\nu}{A} + \frac{u}{kT}$$

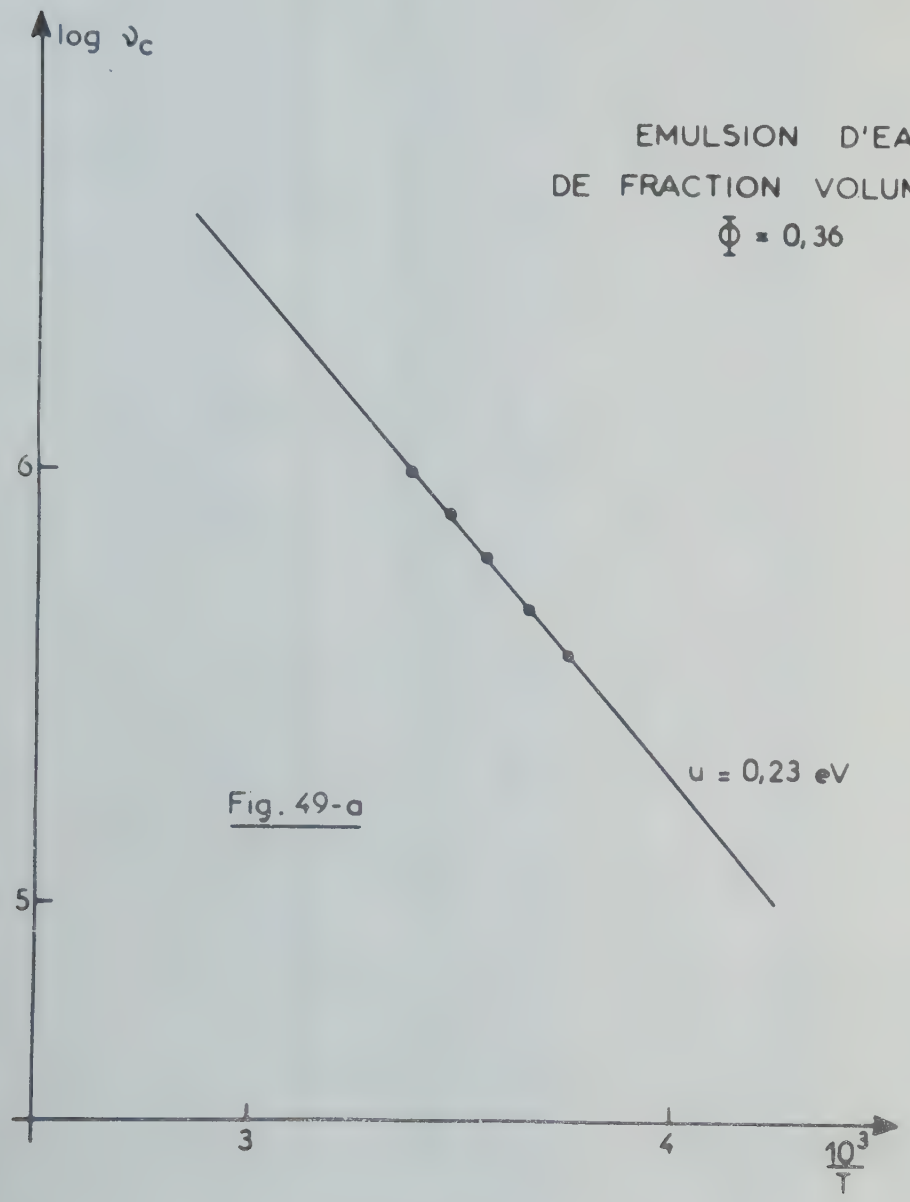


Fig. 49-a

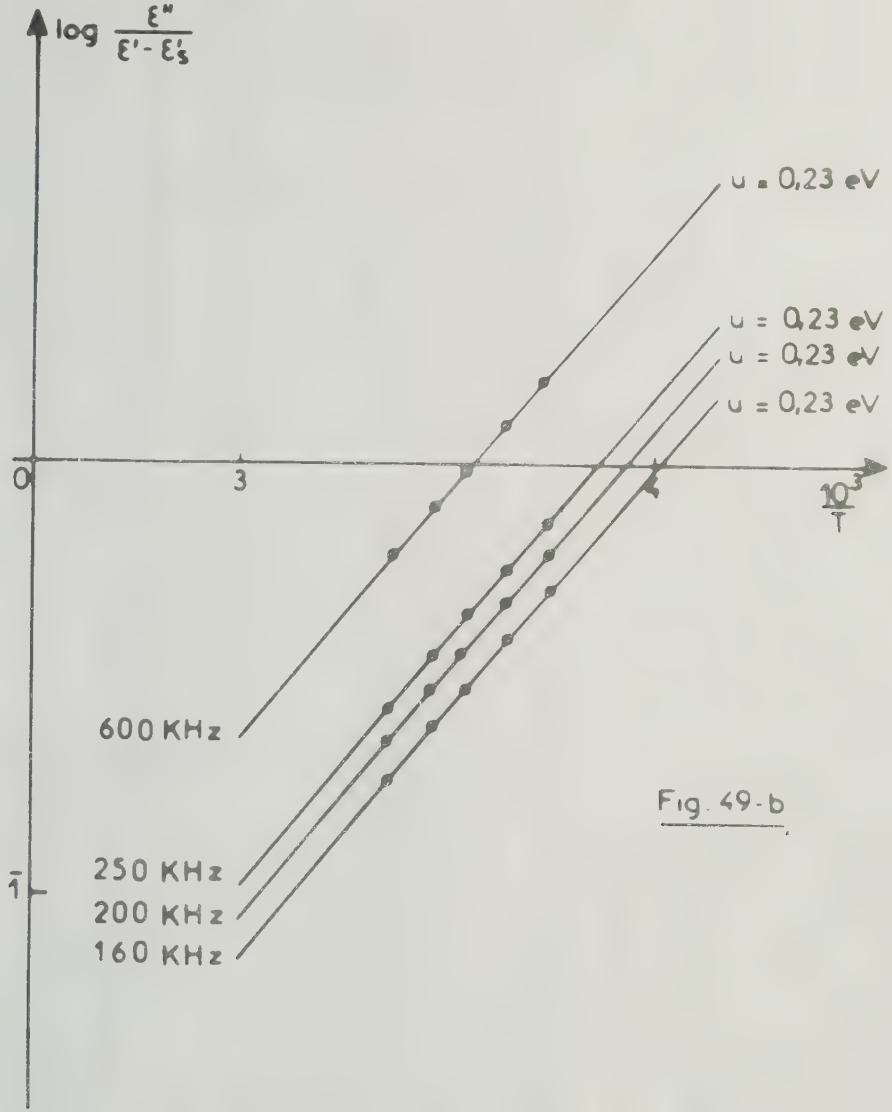


Fig. 49-b

TABLEAU 29

	t°	+ 23	+ 15	+ 8	+ 0, 5	- 6
	ε'_s	7, 25	7, 20	7, 21	7, 22	7, 25
160 KHz	ε'	9, 40	9, 40	9, 39	9, 26	9, 20
	ε''	0, 39	0, 54	0, 65	0, 81	1, 01
	$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}$	0, 18	0, 24	0, 30	0, 39	0, 52
	$\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right]$	$\bar{1}$, 25	$\bar{1}$, 39	$\bar{1}$, 47	$\bar{1}$, 60	$\bar{1}$, 72
200 KHz	ε'	9, 36	9, 34	9, 31	9, 14	9, 02
	ε''	0, 47	0, 64	0, 75	0, 91	1, 10
	$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}$	0, 22	0, 30	0, 35	0, 47	0, 62
	$\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right]$	$\bar{1}$, 34	$\bar{1}$, 47	$\bar{1}$, 55	$\bar{1}$, 67	$\bar{1}$, 80
250 KHz	ε'	9, 32	9, 26	9, 19	9, 00	8, 83
	ε''	0, 56	0, 74	0, 86	1, 01	1, 17
	$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}$	0, 27	0, 36	0, 43	0, 57	0, 74
	$\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right]$	$\bar{1}$, 43	$\bar{1}$, 56	$\bar{1}$, 64	$\bar{1}$, 76	$\bar{1}$, 87
600 KHz	ε'	8, 85	8, 60	8, 42	8, 15	7, 96
	ε''	0, 99	1, 12	1, 15	1, 13	1, 07
	$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}$	0, 61	0, 79	0, 95	1, 21	1, 53
	$\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right]$	$\bar{1}$, 79	$\bar{1}$, 90	$\bar{1}$, 98	0, 08	0, 19

On voit donc que si, à fréquence donnée ν , on porte $\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient une droite de pente égale à $\frac{u}{k}$, et l'on peut ainsi déterminer la valeur de u .

Nous avons appliqué cette méthode aux résultats du tableau II en portant, pour quatre fréquences (160 KHz, 200 KHz , 300 KHz , 600 KHz) , $\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$; les valeurs de ε'_s , ε' , ε'' et $\log\left[\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon'_s}\right]$ sont portées dans le tableau n°29 .

On obtient quatre droites parallèles (Fig. 49b) dont la pente commune fournit la valeur $u = 0,23$ eV trouvée auparavant au moyen de la droite d'absorption $\log \nu_c = f(1/T)$.

c) Influence de la fraction volumique Φ (Tableau III)

Une étude comparée d'émulsions d'eau de différentes fractions volumiques Φ montre que la position de la bande de relaxation est fonction de Φ .

A température donnée, la fréquence de relaxation ν_c est d'autant plus élevée que la fraction volumique Φ est plus faible, ainsi que le montre l'analyse du tableau ci-dessous.

TABLEAU 30

Valeurs de $\log \nu_c$ pour des émulsions d'eau de différentes fractions volumiques.

t°C		20,5	17	14,5	12,5	8	1,5	0,5	-1,5	-4,5	-8,5
$\log \nu_c$	$\Phi = 0,18$	6,50	6,45	6,42	6,40	6,34	6,25	6,23	6,20	6,16	6,10
	$\Phi = 0,28$	6,28	6,23	6,20	6,18	6,12	6,03	6,01	5,98	5,94	5,88
	$\Phi = 0,37$	6,05	6,02	5,98	5,95	5,88	5,80	5,78	5,75	5,70	5,64

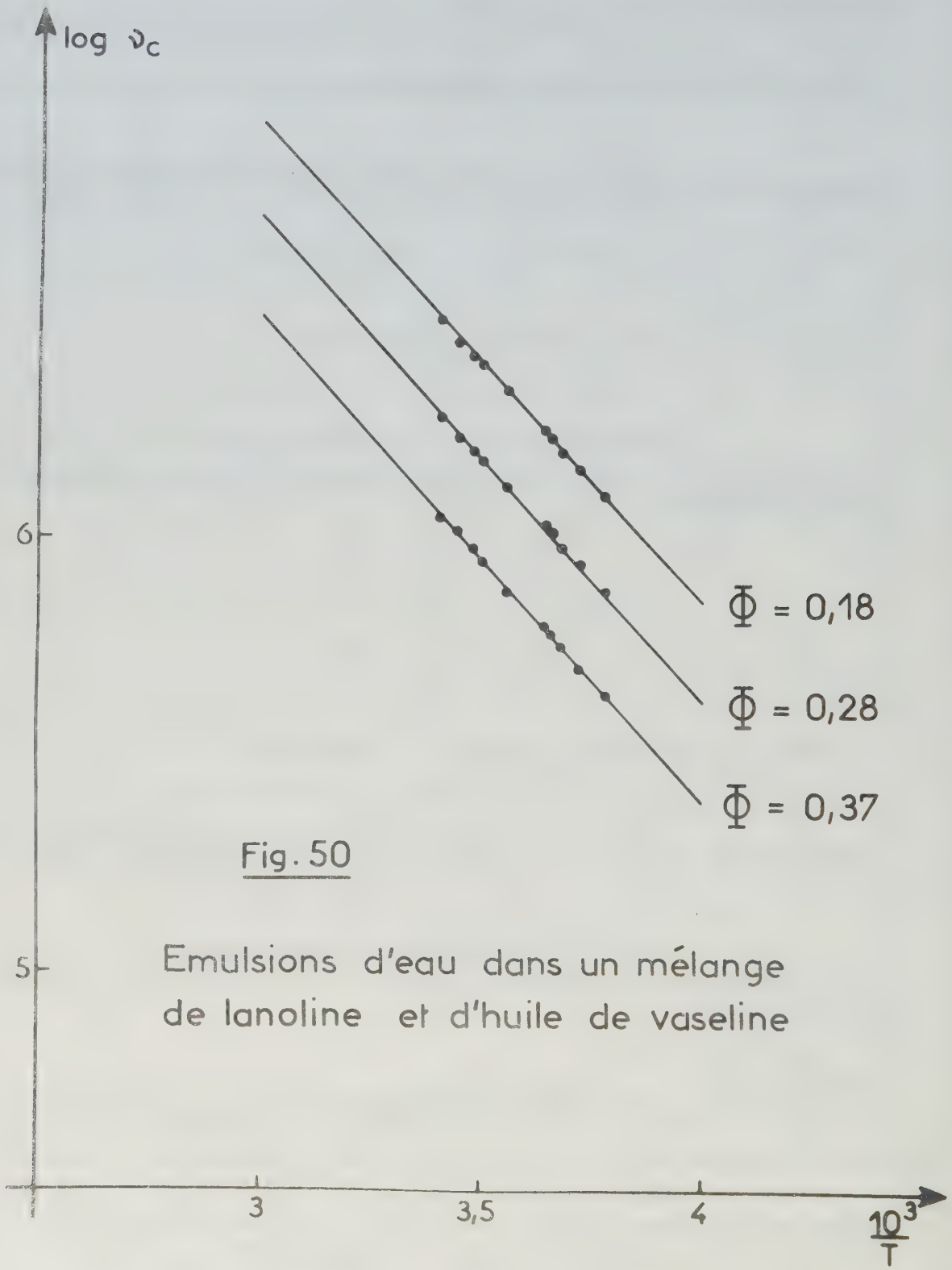


Fig. 50

Emulsions d'eau dans un mélange de lanoline et d'huile de vaseline

Les droites d'absorption correspondant à des émulsions de différentes fractions volumiques ϕ ont même pente mais ont des ordonnées à l'origine log A différentes (Fig. 50).

La valeur de l'énergie d'activation a ne dépend donc pas de ϕ alors que la valeur de A décroît lorsque ϕ croît.

d) Influence de la nature de la phase dispersée.

d_1) Comparaison entre émulsions d'eau et émulsions d'eau lourde (Tableau IV)

A température donnée, la fréquence de relaxation d'une émulsion d'eau lourde est inférieure à la fréquence de relaxation d'une émulsion d'eau ordinaire de même fraction volumique, ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

TABLEAU 31

t° C		20, 5	14	7, 5	- 0, 5
H_2O	log ν_c	5, 74	5, 67	5, 59	5, 46
D_2O	log ν_c	5, 59	5, 54	5, 46	5, 33
	Δ(log ν_c)	0, 15	0, 13	0, 13	0, 13

La différence Δ (log ν_c) est en moyenne égale à 0, 135, ce qui est confirmé par l'étude des droites d'absorption qui ont même pente (même valeur de u) mais des ordonnées à l'origine log A différentes (Fig. 51).

On voit donc que, à température donnée, le rapport

$$\frac{\nu_c\,(H_2O)}{\nu_c\,(D_2O)}$$

des fréquences de relaxation est en moyenne égal à 1, 36, soit, à 5 % près, à $\sqrt{2}$, racine carrée du rapport des masses du deuton et du proton.

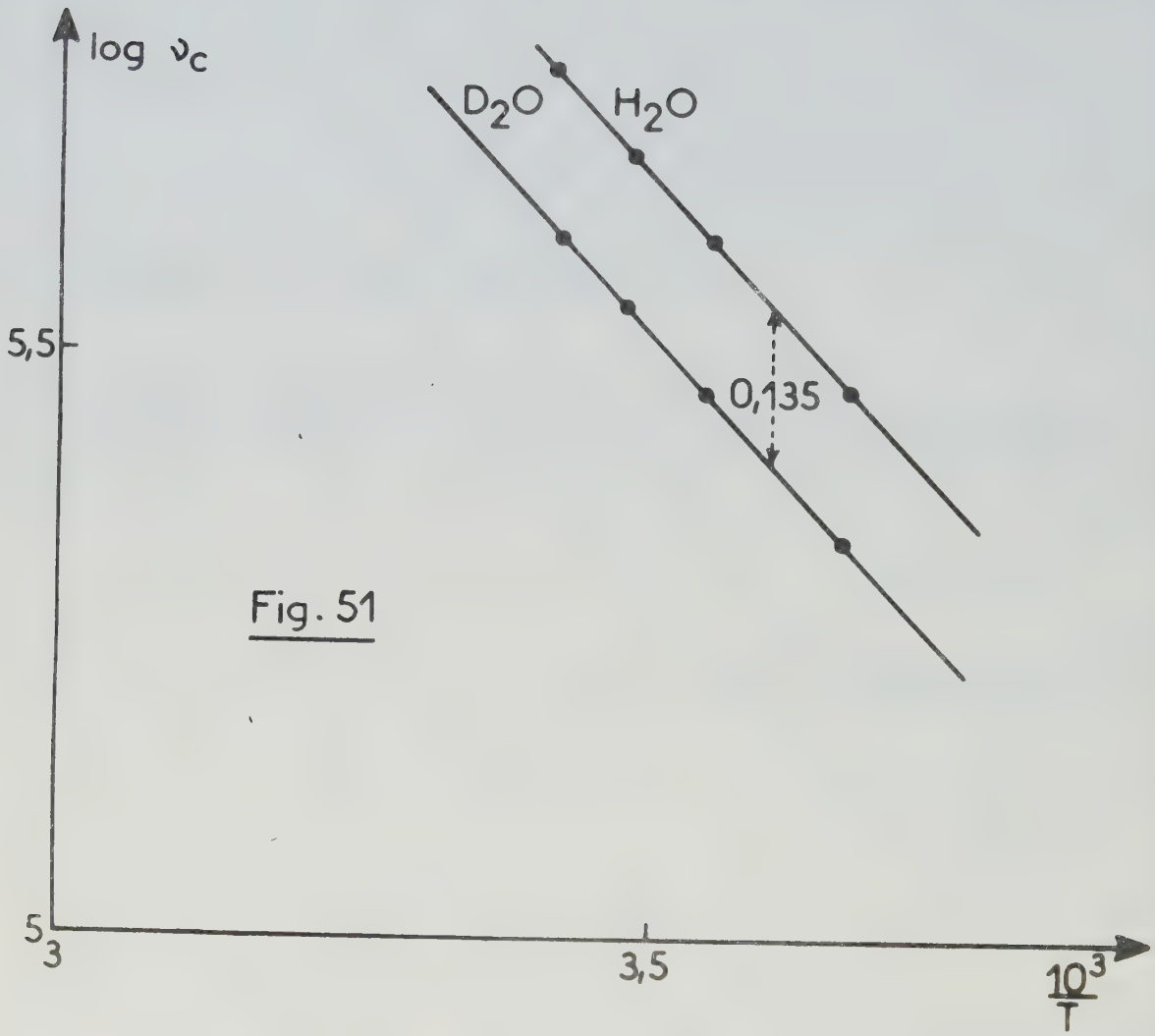


Fig. 51

EMULSIONS { eau - huile (vaseline, lanoline)
eau lourde - huile (vaseline, lanoline)

de même fraction volumique ($\Phi = 0,40$)

d_2) Comparaison entre émulsions d'eau et émulsions de solutions aqueuses.

$d_{2.1}$) Emulsions de solutions aqueuses de chlorures alcalins (Li Cl , Na Cl , K Cl , Rb Cl et Cs Cl) de même formalité (1/1000). (Tableaux V)

Pour des fractions volumiques identiques, la bande d'absorption relative à des émulsions de solutions aqueuses de chlorures alcalins est décalée vers les hautes fréquences par rapport à la bande d'absorption relative à l'émulsion d'eau correspondante (le décalage est pratiquement indépendant de la nature du sel) (Tableau n° 32 et Fig. n° 52 a).

TABLEAU 32

Valeurs de log ν_c pour des émulsions de solutions salines aqueuses

Fraction volumique $\Phi = 0,36$; Formalité 10^{-3}

Sel \ t° C	+19	+13	+7,5	+3	0	-4,5	-10
Li Cl	6,29	6,20	6,12	6,05	5,99	5,90	5,81
Na Cl	6,28	6,20	6,11	6,03	5,98	5,90	5,82
K Cl			6,125	6,06	6,00	5,93	5,84
Rb Cl	6,39	6,30	6,19	6,12	6,06	6,00	5,90
Cs Cl	6,38	6,29	6,19	6,11	6,04	5,98	5,88

Les énergies d'activation de relaxation sont du même ordre de grandeur que celle relative à une émulsion d'eau de même fraction volumique, ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

TABLEAU 33

Nature de la phase dispersée	H_2O	Li Cl	Na Cl	K Cl	Rb Cl	Cs Cl
Energie d'activation en eV	0,23	0,25	0,25	0,27	0,26	0,26

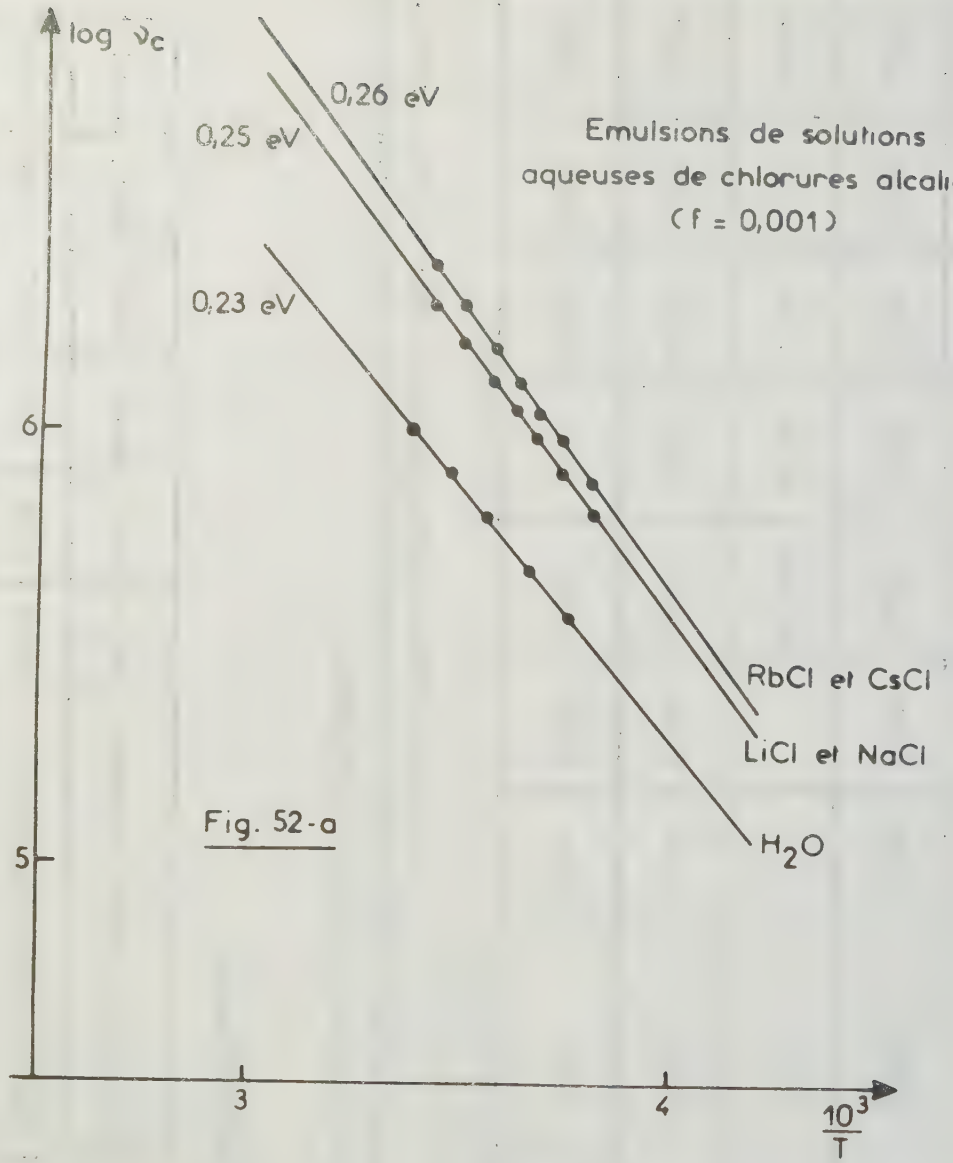


Fig. 52-a

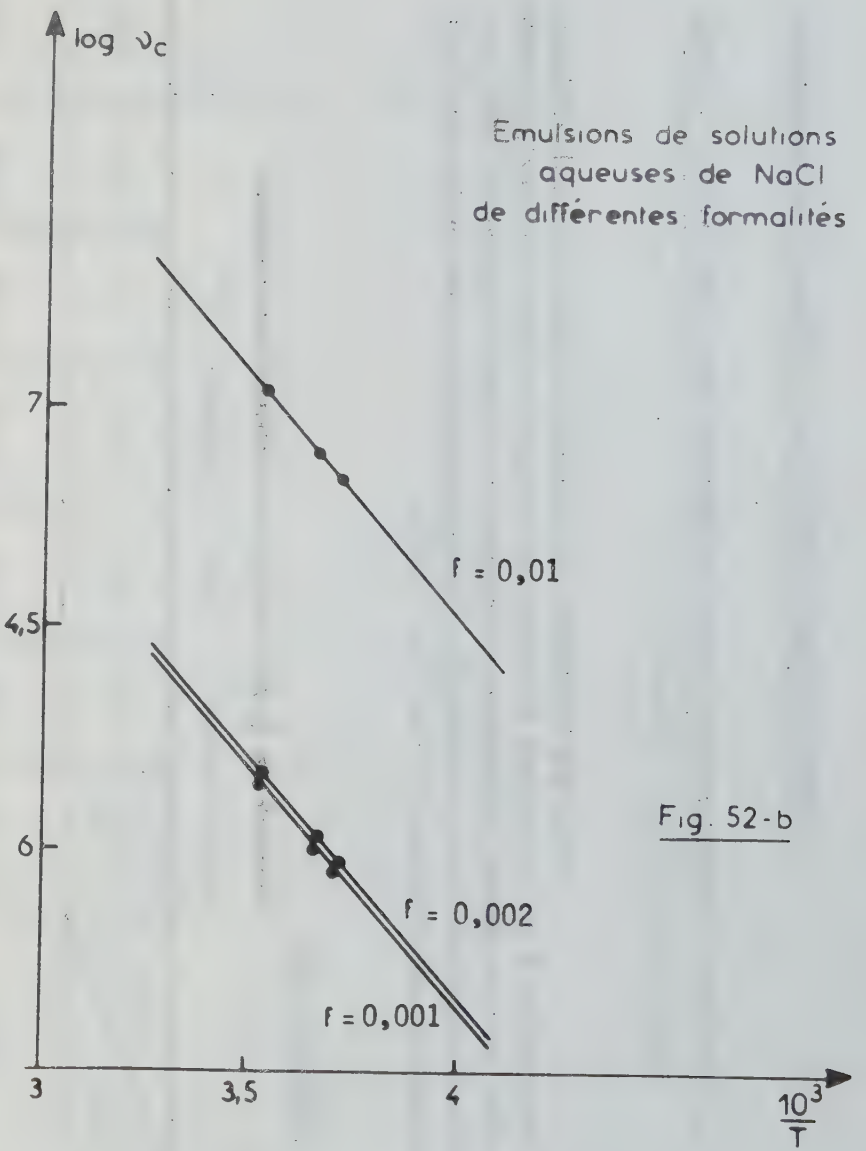


Fig. 52-b

$d_{2.2}$) Emulsions de solutions aqueuses de Na Cl de différentes formalités. (Tableaux VI)

Pour des émulsions de solutions aqueuses de Na Cl de même fraction volumique, mais de formalités différentes, les valeurs de log A rendent compte d'un déplacement de la bande de relaxation vers des fréquences élevées, lorsque la concentration en sel augmente (Fig. 52 b).

Ce déplacement de la bande de relaxation est très important ; en effet, à 20°C, alors que pour des émulsions d'eau de fraction volumique $\Phi = 0,37$ la fréquence correspondant au maximum d'absorption est de l'ordre de 1 MHz, elle passe à 2 MHz environ pour des émulsions de solutions aqueuses de Na Cl de formalités 1/1000 et 1/500 et à 10 MHz pour la formalité 1/100.

Pour des formalités supérieures à 1/100 la fréquence ν_c correspondant au maximum d'absorption est trop élevée pour que nous ayons pu la mesurer au moyen de notre dispositif expérimental.

En conclusion, on voit que la fréquence de relaxation ν_c est une fonction croissante de la conductivité χ_{1s} de la phase dispersée, donc que le temps de relaxation d'une émulsion, $\tau = 1/2\pi\nu_c$, est une fonction décroissante de χ_{1s}.

e) Synthèse des résultats expérimentaux.

De l'analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux, il ressort que la relaxation observée pour les émulsions d'eau et de solutions salines a les mêmes caractéristiques qu'une absorption dipolaire DEBYE.

La permittivité complexe relative de l'émulsion peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_l - \varepsilon'_s}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

ε'_l et ε'_s représentant respectivement la permittivité de l'émulsion aux basses fréquences et aux hautes fréquences et τ son temps de relaxation macroscopique.

ε'_l et ε'_s sont pratiquement indépendants de la température ; les faibles variations observées résultent de la variation de la fraction volumique Φ, du fait de la

contraction du support émulsionnant lorsque la température s'abaisse.

Le temps de relaxation $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_c}$ est fonction de la température suivant une relation de la forme :

$$\tau = B\ e^{u/kT}$$

Le coefficient B dépend de la fraction volumique Φ et de la nature de la phase dispersée :

- B est d'autant plus grand que Φ est plus grand ;
- B est d'autant plus faible que χ_{1s}, conductivité de la phase dispersée, est plus grande.

u , coefficient ayant les dimensions d'une énergie, est une caractéristique de l'émulsion que l'on appelle l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion. Pour des émulsions d'un même type, u est indépendant de Φ .

f) Comparaison avec la formule de T. HANAI.

Le tableau ci-dessous permet d'effectuer la comparaison entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques obtenues par l'analyse numérique de la formule de T. HANAI, dans le cas des émulsions d'eau de fraction volumique inférieure à 0,60.

TABLEAU 34

	Formule de T. HANAI	Expérience
ε^*	$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_l - \varepsilon'_s}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$	$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_l - \varepsilon'_s}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$
τ	$\tau = B\ e^{u/kT}$	$\tau = B\ e^{u/kT}$
B	B ↗ quand Φ ↗	B ↗ quand Φ ↗
	B ↘ quand χ_{1s} ↗	B ↘ quand χ_{1s} ↗
u	indépendante de Φ pour une même phase dispersée	indépendante de Φ pour une même phase dispersée

Les conclusions que l'on déduit de l'analyse numérique de la formule de T. HANAI sont identiques aux conclusions que l'on peut tirer de l'analyse des résultats expérimentaux.

La comparaison peut d'ailleurs être étendue au cas des fortes fractions volumiques : les travaux expérimentaux effectués par T. HANAI montrent en effet que, pour les fractions volumiques élevées (0,80 ; 0,90) , le diagramme de COLE-COLE n'est pas assimilable à un arc de cercle , ce qui est conforme aux prévisions théoriques.

Le tableau n° 34 n'établit qu'une correspondance qualitative entre les résultats expérimentaux et la formule de T. HANAI. Pour confirmer la validité de la formule, il reste à montrer que les permittivités limites ε'_ℓ et ε'_s obéissent aux lois limites déduites de la formule de T. HANAI, et à effectuer à partir des données expérimentales le calcul de la permittivité complexe de la phase dispersée.

g) Vérification des lois limites.

D'après la formule de T. HANAI, les permittivités limites d'une émulsion aux extrêmités du domaine de relaxation vérifient respectivement les relations :

$$\varepsilon'_\ell = \frac{\varepsilon'_2}{(1-\Phi)^3} \qquad \text{(Basses fréquences)}$$

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\Phi)^3} \qquad \text{(Hautes fréquences)}$$

La détermination expérimentale de ε'_ℓ peut se faire directement, pour des fréquences de l'ordre de 10 KHz ; la détermination directe de ε'_s étant impossible (fréquences trop élevées), nous avons obtenu ses valeurs graphiquement, à partir des diagrammes de COLE-COLE des émulsions.

La vérification s'effectue en comparant les valeurs de $\frac{1}{(1-\Phi)^3}$ d'une part aux valeurs de $\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_2}$ et aux valeurs de $\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2}$ d'autre part.

C'est ce que nous avons fait pour la série de résultats consignés dans le tableau I .(Nous avons pris $\varepsilon'_{1s} = 80$ et nous avons dû tenir compte des faibles variations de ε'_2 avec la fréquence).

L'analyse du tableau n° 35 et des figures correspondantes (Fig. 53a et 53b) montre que l'accord est satisfaisant, les déviations étant inférieures à 3 % .

TABLEAU 35

Vérification des lois limites déduites de la formule de T. HANAI

Φ	0	0,235	0,28	0,33	0,36	0,41	0,47	0,525
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	2,23	2,68	3,32	3,81	4,87	6,72	9,33
ε'_ℓ	2,50	5,66	6,70	8,28	9,50	12,00	16,70	22,87
$\frac{\varepsilon'_\ell}{\varepsilon'_{2\ell}}$	1	2,26	2,68	3,31	3,80	4,80	6,67	9,15
ε'_s	2,30	4,61	5,35	6,42	7,25	8,63	10,98	13,52
$\left(\frac{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s}-\varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}}$	1	2,19	2,62	3,29	3,84	4,84	6,81	9,38

ε'_ℓ , permittivité limite aux basses fréquences étant directement accessible à la mesure, nous avons procédé à une vérification plus systématique de la loi limite aux basses fréquences (Tableau n°36).

On constate le bon accord, compte tenu des indéterminations expérimentales, entre la théorie et l'expérience, et cela quelles que soient la nature de la phase dispersée et la nature du support émulsionnant. Cet accord est également très net si l'on considère les courbes correspondant aux données numériques (Fig. 54).

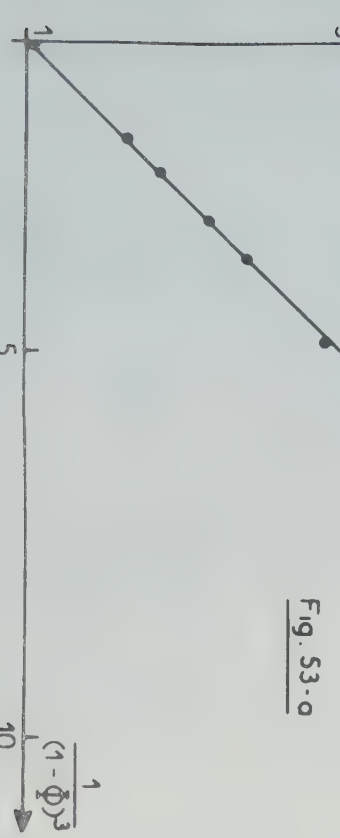


Fig. 53-a

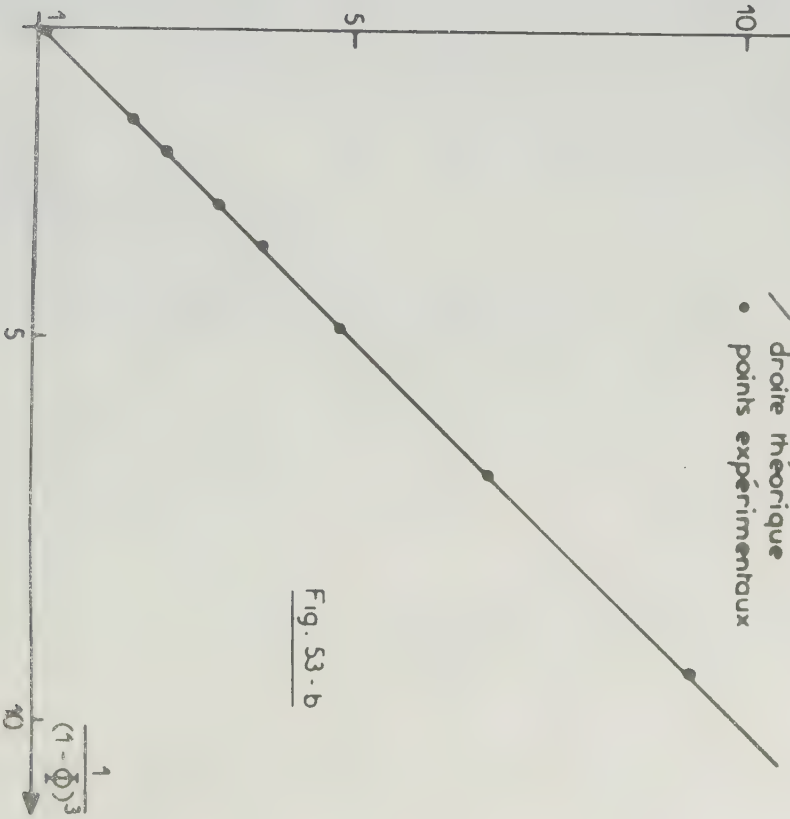


Fig. 53-b

TABLEAU 36

H_2O HUILE DE VASELINE LANOLINE	Φ	0	0, 044	0, 089	0, 135	0, 181	0, 227	0, 274	0, 322
	$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	1, 14	1, 32	1, 55	1, 82	2, 16	2, 61	3, 21
	ε'_s	2, 44	2, 87	3, 24	3, 82	4, 44	5, 30	6, 37	7, 77
	$\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}}$	1	1, 17	1, 32	1, 56	1, 81	2, 17	2, 61	3, 18

H_2O HUILE DE VASELINE LANOLINE	Φ	0	0, 050	0, 105	0, 130	0, 155	0, 180	0, 205	0, 230	0, 255	0, 305
	$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	1, 17	1, 39	1, 52	1, 66	1, 81	1, 99	2, 19	2, 42	2, 98
	ε'_s	2, 42	2, 85	3, 41	3, 58	4, 20	4, 36	4, 99	5, 22	5, 90	8, 12
	$\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}}$	1	1, 17	1, 40	1, 47	1, 73	1, 80	2, 06	2, 15	2, 43	3, 35

H_2O HUILES DE SILICONES	Φ	0	0, 031	0, 057	0, 086	0, 110	0, 136	0, 156	0, 182	0, 199
	$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	1, 10	1, 19	1, 31	1, 42	1, 55	1, 66	1, 83	1, 95
	ε'_s	2, 78	3, 05	3, 27	3, 61	3, 83	4, 23	4, 55	4, 95	5, 29
	$\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}}$	1	1, 09	1, 17	1, 29	1, 37	1, 52	1, 63	1, 78	1, 90

H_2O - NaCl : 10^{-3} HUILE DE VASELINE LANOLINE	Φ	0	0, 050	0, 105	0, 130	0, 155	0, 180	0, 205	0, 230	0, 255	0, 305
	$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	1, 17	1, 39	1, 52	1, 66	1, 81	1, 99	2, 19	2, 42	2, 98
	ε'_s	2, 39	2, 77	3, 37	3, 66	4, 11	4, 31	4, 93	5, 30	5, 78	7, 63
	$\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}}$	1	1, 15	1, 41	1, 53	1, 71	1, 80	2, 06	2, 21	2, 41	3, 19

H_2O - NaCl : 2.10^{-3} HUILE DE VASELINE LANOLINE	Φ	0	0,050	0, 105	0, 130	0, 155	0, 180	0, 205	0, 230	0, 255	0, 305
	$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	1, 17	1, 39	1, 52	1, 66	1, 81	1, 99	2, 19	2, 42	2, 98
	ε'_s	2, 39	2, 75	3, 33	3, 67	4, 11	4, 39	4, 90	5, 67	6, 14	7, 10
	$\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}}$	1	1, 15	1, 39	1, 53	1, 71	1, 83	2, 05	2, 37	2, 56	2, 97

H_2O - NaCl : 10^{-2} HUILE DE VASELINE LANOLINE	Φ	0	0, 050	0, 105	0, 130	0, 155	0, 180	0, 205	0, 230	0, 255	0, 305
	$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$	1	1, 17	1, 39	1, 52	1, 66	1, 81	1, 99	2, 19	2, 42	2, 98
	ε'_s	2, 39	2, 83	3, 32	3, 73	4, 03	4, 38	5, 05	5, 65	5, 93	7, 30
	$\frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}}$	1	1, 18	1, 38	1, 56	1, 68	1, 83	2, 11	2, 36	2, 48	3, 05

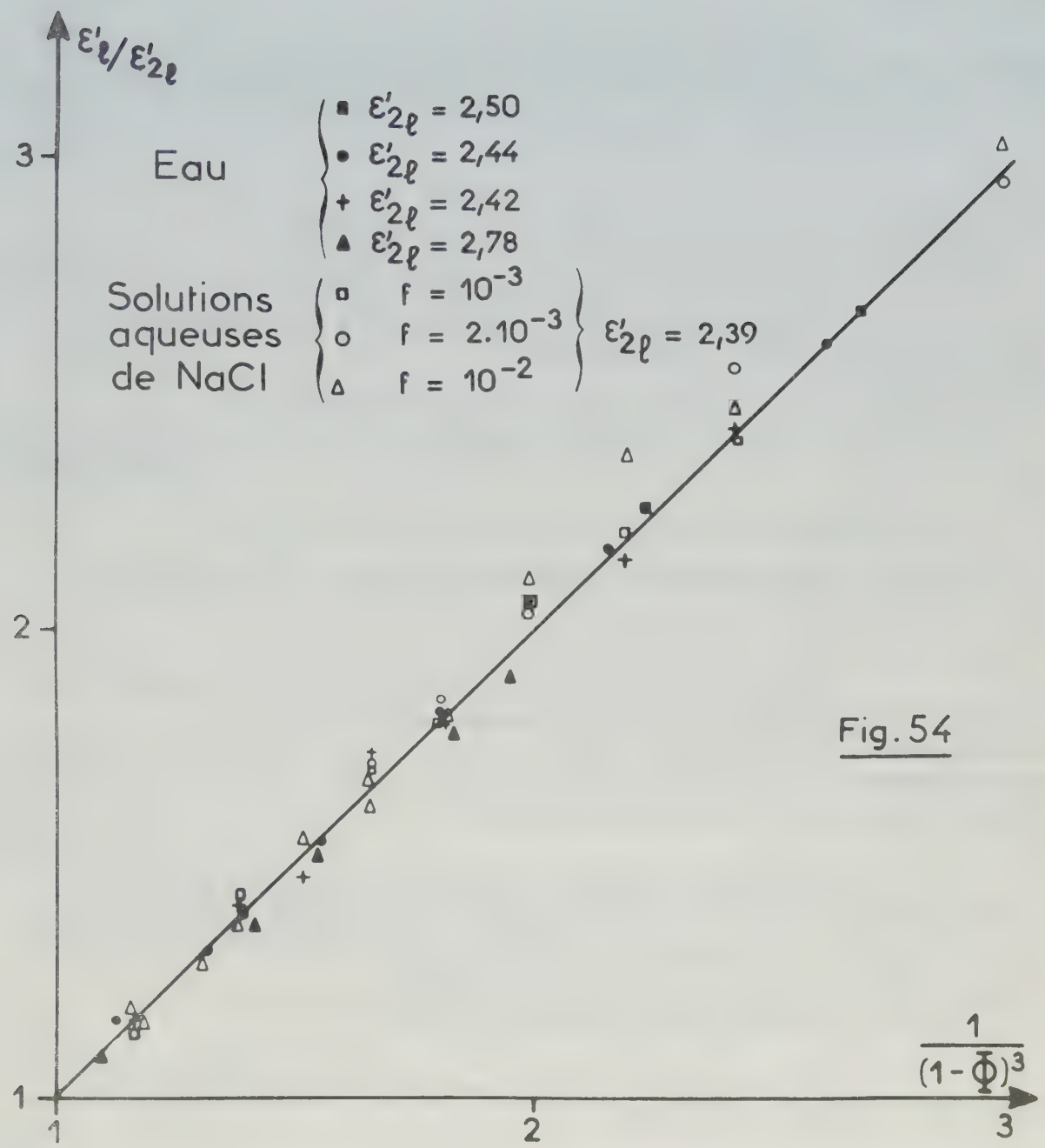

$\varepsilon'_\ell/\varepsilon'_{2\ell}$
Eau
■ $\varepsilon'_{2\ell} = 2{,}50$
• $\varepsilon'_{2\ell} = 2{,}44$
+ $\varepsilon'_{2\ell} = 2{,}42$
▲ $\varepsilon'_{2\ell} = 2{,}78$
Solutions aqueuses de NaCl
□ $f = 10^{-3}$
○ $f = 2.10^{-3}$
△ $f = 10^{-2}$
$\varepsilon'_{2\ell} = 2{,}39$
3
2
1
1
2
3
$\frac{1}{(1-\Phi)^3}$

Fig. 54

h) Calcul de la permittivité complexe ε^*_1 de la phase dispersée à partir des données expérimentales.

Le bon accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions que l'on peut tirer de la formule de T. HANAI, nous a incités à essayer de calculer la permittivité complexe ε^*_1 de la phase dispersée à partir des données expérimentales.

En effet, on a vu que la formule de T. HANAI peut être considérée comme une transformation dans le plan complexe qui associe à toute valeur de ε^*_1 une valeur de ε^*, ε'_2 et Φ étant des paramètres donnés :

$$\varepsilon^* = \left(H \left[\varepsilon^*_1 \right] \right)_{(\Phi,\ \varepsilon'_2)}$$

Inversement, on peut considérer que ε^*_1 est le résultat de la transformation inverse H^{-1} appliquée à ε^*, Φ et ε'_2 étant des paramètres donnés :

$$\varepsilon^*_1 = \left(H^{-1} \left[\varepsilon^* \right] \right)_{(\Phi,\ \varepsilon'_2)}$$

On peut ainsi, théoriquement, calculer ε^*_1 à partir des valeurs expérimentales de ε^*, ε'_2 et Φ.

Malheureusement, les calculs correspondant à la transformation H^{-1} sont très délicats à effectuer à cause des incertitudes sur les déterminations expérimentales de ε^*, ε'_2 et Φ ; des calculs effectués à partir des valeurs expérimentales brutes fournissent en général des valeurs de ε^*_1 tout à fait inacceptables (ε'_1 négatif par exemple).

Nous avons d'ailleurs montré, en effectuant des tests de précision de l'analyse numérique de la formule de T. HANAI, que le calcul correct de ε^*_1 exige une incertitude sur Φ inférieure à 2 %, ε^* et ε'_2 étant supposés parfaitement connus. (Pour une incertitude sur Φ de 2 %, on trouve que ε^*_1 est encore entaché d'une incertitude de 10 %).

Cela peut d'ailleurs se comprendre aisément à partir de la formule de T. HANAI ; on a en effet :

$$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*} \right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

soit :

$$\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon^*_1 \quad \varepsilon^*_2} = (1 - \Phi) \left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} \right)^{1/3} = x$$

d'où l'on tire la relation suivante, exprimant ε^*_1 :

$$\varepsilon^*_1 = \frac{\varepsilon^* - x\ \varepsilon^*_2}{1 - x}$$

Dans le cas des émulsions d'eau de fraction volumique inférieure à $0,50$, x est très voisin de 1 (pour $\Phi = 0,50$, $1 - \Phi = 0,50$ et $\left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2}\right)^{1/3} \simeq 2$ puisque $\varepsilon^*_2 = \varepsilon'_2$ est de l'ordre de $2,50$).

La différence $1 - x$ intervenant au dénominateur dans l'expression de ε^*_1 , on conçoit aisément qu'une incertitude sur x , même faible, entraînera une erreur considérable sur la détermination de ε^*_1 ; or x est précisément donné par une expression faisant intervenir Φ , ε^* et ε'_2 .

Les incertitudes d'ordre expérimental sur Φ , ε^* et ε'_2 étant irréductibles, nous avons partiellement tourné la difficulté en opérant de la façon suivante.

Nous avons procédé au calcul, par analyse numérique, de $\varepsilon^*_1 = \left(H^{-1}\ [\ \varepsilon^*\ ]\right)_{(\Phi,\ \varepsilon'_2)}$ en effectuant une itération autour de la valeur expérimentale de Φ , combinée à une itération autour de la valeur expérimentale de ε'_2 .

On tient compte ainsi de deux des principales causes d'erreur sur la détermination de ε^*_1 . En fait, il faudrait également tenir compte des variations de Φ avec la température, des variations de ε'_2 avec la fréquence et la température, de la faible absorption du support émulsionnant, et de l'incertitude sur ε^* .

Cependant la méthode adoptée s'est révélée suffisante pour une première approche du problème, car l'incertitude sur Φ est la principale cause d'erreur dans la détermination de ε^*_1 .

Pour éviter d'avoir à dépouiller des milliers de valeurs possibles de ε^*_1 , nous avons fait sélectionner les valeurs correctes par la calculatrice en lui demandant de ne donner que les valeurs de ε^*_1 dont la partie réelle ε'_1 est comprise entre 70 et 95 , valeurs supérieures aux valeurs limites de la permittivité statique ε'_{1s} de l'eau sur l'intervalle de température considéré.

Nous avons calculé par la méthode indiquée les valeurs de ε^*_1 correspondant aux données expérimentales du tableau II (Emulsion d'eau de fraction volumique 0, 36).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 37 .

TABLEAU 37

t° C	Φ_m	ε'_{2m}	ν en KHz	50	80	100	160	200	250	300	500	600	Valeurs moyennes	Caractéristiques de la phase dispersée
+23	0,363	2,48	ε'_1			82, 90		84, 67	70, 37	79, 25	80, 15	71, 16	78, 08	$\varepsilon'_{1_s} = 78,08$
			ε''_1			765, 44		394, 06	323, 24	269, 47	145, 00	122, 64		
			$\varepsilon''_1 \nu.10^{-6}$			76, 54		78, 81	80, 81	80, 84	72, 50	73, 58	77, 18	$\chi_{1s} = 4,29.10^{-3}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$
+15	0,365	2,46	ε'_1			78, 85	74, 38	81, 27	73, 90	79, 42			77, 56	$\varepsilon'_{1_s} = 77,56$
			ε''_1			528, 16	344, 37	273, 46	227, 45	180, 03				
			$\varepsilon''_1 \nu.10^{-6}$			52, 82	55, 10	54, 69	56, 86	54, 01			54, 70	$\chi_{1s} = 3,04.10^{-3}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$
+8	0,365	2,48	ε'_1				99, 43	86, 83	71, 98	71, 65			79, 97	$\varepsilon'_{1_s} = 79,97$
			ε''_1				267, 70	215, 65	182, 80	149, 68				
			$\varepsilon''_1 \nu.10^{-6}$				42, 83	43, 13	45, 50	44, 90			44, 09	$\chi_{1s} = 2,43.10^{-3}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$
+0,5	0,366	2,48	ε'_1		84, 98	76, 34	79, 99	76, 32	72, 22				77, 97	$\varepsilon'_{1_s} = 77,97$
			ε'_1		377, 84	313, 06	195, 97	158, 61	126, 81					
			$\varepsilon''_1 \nu.10^{-6}$		30, 23	31, 31	31, 36	31, 72	31, 70				31, 26	$\chi_{1s} = 1,74.10^{-3}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$
-6	0,370	2,47	ε'_1	83, 97	88, 55	86, 80	70, 05	70, 55					79, 98	$\varepsilon'_{1_s} = 79,98$
			ε''_1	414, 89	268, 58	215, 00	144, 92	107, 98						
			$\varepsilon''_1 \nu.10^{-6}$	20, 74	21, 49	21, 50	23, 19	21, 60					21, 70	$\chi_{1s} = 1,21.10^{-3}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$

On voit que la partie réelle ε'_1 de la permittivité est comprise, quelle que soit la fréquence, entre 70 et 90 , les valeurs moyennes étant voisines de 80. A température donnée, la partie imaginaire ε''_1 décroît avec la fréquence ν , le produit $\varepsilon_1'' \nu$ étant sensiblement constant : on peut donc admettre pour ε''_1 une représentation de la forme :

$$\varepsilon''_1 = \frac{\chi_{1s}}{\varepsilon_o \omega}$$

en désignant par χ_{1s} la conductivité de la phase dispersée.

Le calcul de χ_{1s} fournit des valeurs acceptables, de l'ordre de $10^{-3}\ \Omega^{-1}\ .\ m^{-1}$, et compatibles avec les fréquences de relaxation trouvées expérimentalement : $\log(\nu_c / \chi_{1s})$ est de l'ordre de 8,4 alors que la formule de T. HANAI prévoit 8,2 .

Si l'on porte dans un diagramme le logarithme décimal de χ_{1s} en fonction de l'inverse de la température absolue correspondante, on constate que les quatre points correspondant aux températures les plus élevées définissent une droite, dont le cinquième point s'écarte légèrement (Fig. 55).

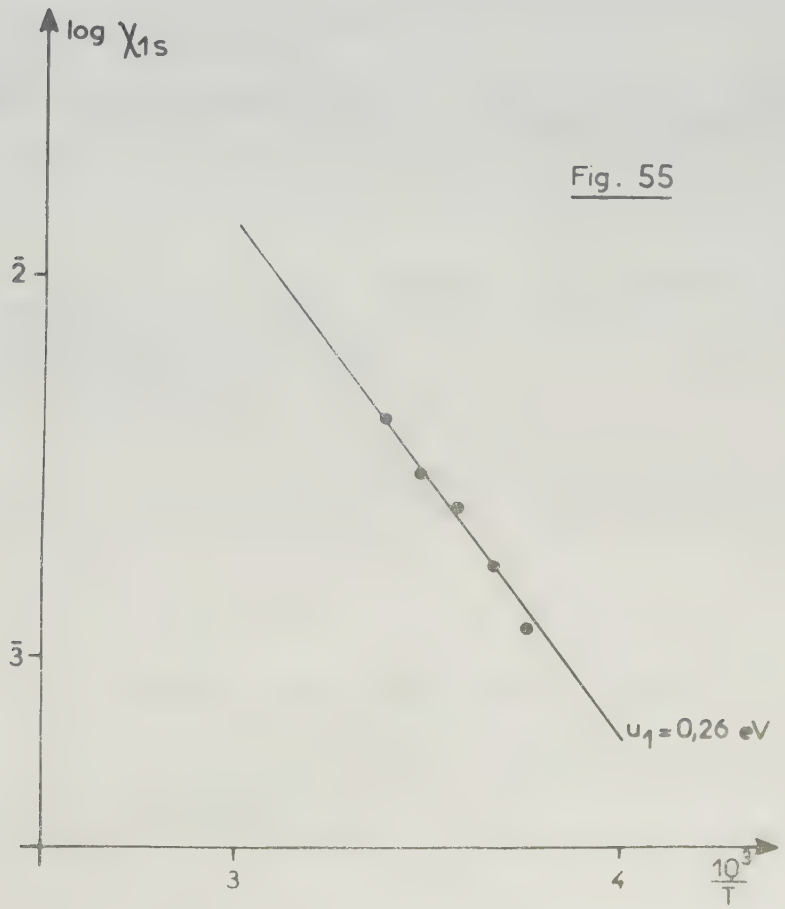


Fig. 55

χ_{1s} vérifie donc une relation d'ARRHENIUS de la forme :

$$\chi_{1s} = \chi_{1\infty}\, e^{-u_1/kT}$$

La valeur de u_1 , énergie d'activation de conductivité, déduite de la pente de la droite est égale à 0,26 eV, valeur voisine de celle trouvée pour l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion correspondante, et qui est 0,23 eV.

Ainsi, malgré les difficultés inhérentes au procédé de calcul, nous avons pu, en appliquant la formule de T. HANAI aux données expérimentales, déterminer la permittivité complexe de l'eau dispersée au sein d'émulsions et montrer qu'elle est de la forme :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1s} + \frac{\chi_{1s}}{j\,\omega\,\varepsilon_o}$$

χ_{1s} vérifiant une représentation du type :

$$\chi_{1s} = \chi_{1\infty}\, e^{-u_1/kT}$$

l'énergie d'activation de conductivité u_1 étant sensiblement égale à l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion.

C) PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU ET DES EMULSIONS DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES DANS LE DOMAINE DE FREQUENCES (600 MHz - 10 GHz)

Après avoir indiqué les principales caractéristiques diélectriques des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses, nous effectuerons une comparaison entre les résultats expérimentaux et la formule de T. HANAI.

a) Permittivité complexe des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses dans la bande de fréquences 600 MHz - 12 000 MHz.

a_1) Emulsions d'eau. (Tableau VII)

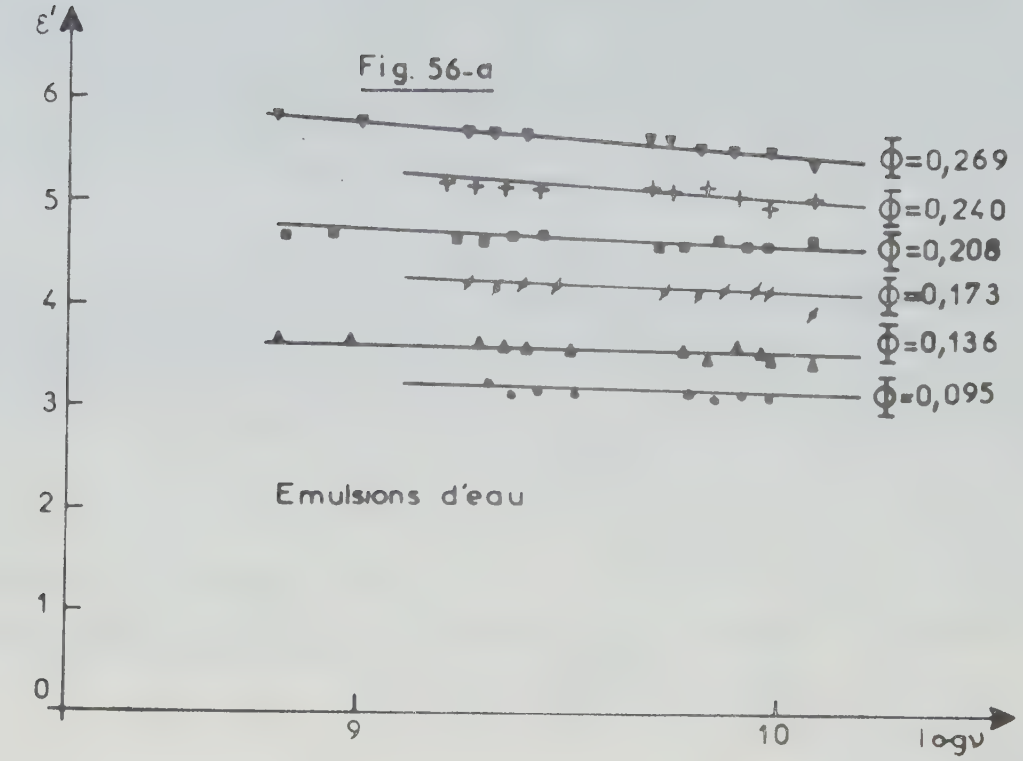
A température et fraction volumique données, la variation de la permittivité complexe ε^* d'une émulsion d'eau se caractérise, lorsque la fréquence augmente, par une diminution de ε' et une augmentation de ε'' (Fig. 56).

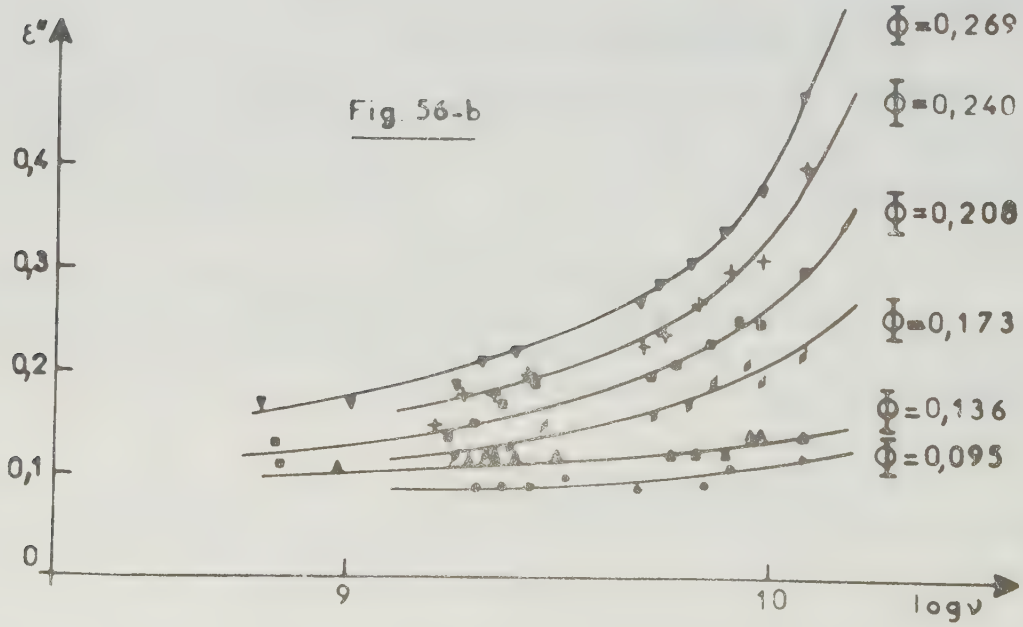
Dans ce domaine de fréquences, les émulsions d'eau présentent donc un phénomène de dispersion diélectrique lié à un phénomène d'absorption diélectrique; cependant la gamme de fréquences explorée est trop étroite pour qu'un maximum d'absorption puisse être mis en évidence.

A température et fréquence données, ε' et ε'' sont des fonctions croissantes de la fraction volumique Φ de phase dispersée (Fig. 57).

a_2) Emulsions de solutions salines aqueuses. (Tableaux VIII et IX)

Cette étude à porté sur les émulsions de solutions aqueuses de KCl , NH_4Cl et LiCl de différentes formalités.


ε'
Fig. 56-a
6
5
4
3
2
1
0
Φ=0,269
Φ=0,240
Φ=0,208
Φ=0,173
Φ=0,136
Φ=0,095
Emulsions d'eau
9
10
logν


ε"
Fig. 56-b
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Φ=0,269
Φ=0,240
Φ=0,208
Φ=0,173
Φ=0,136
Φ=0,095
9
10
logν

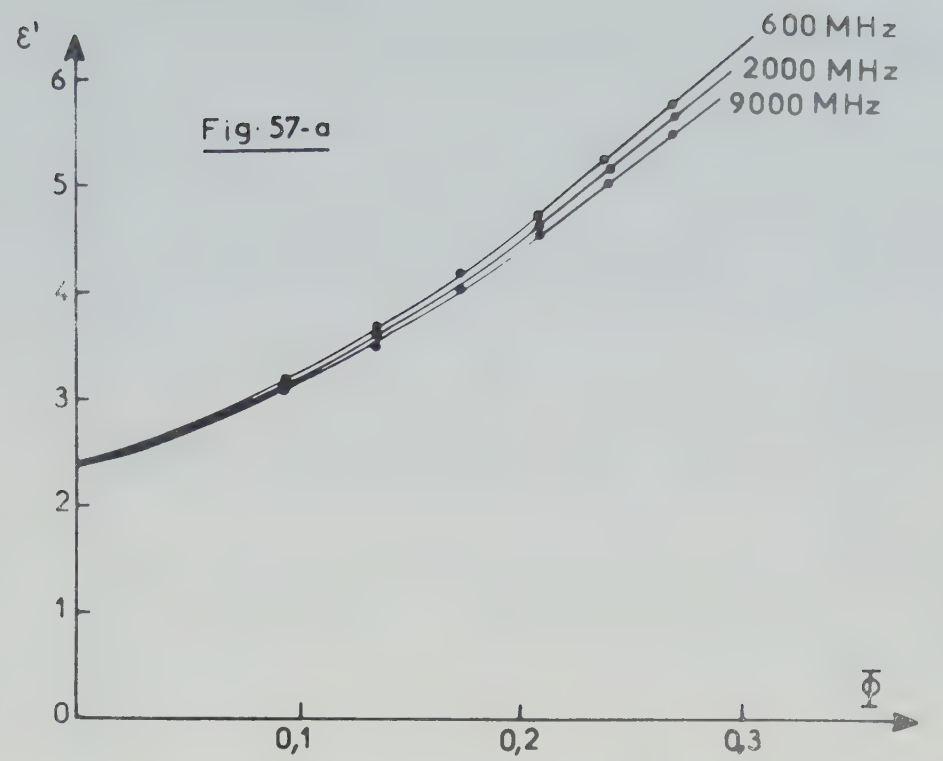


Fig. 57-a

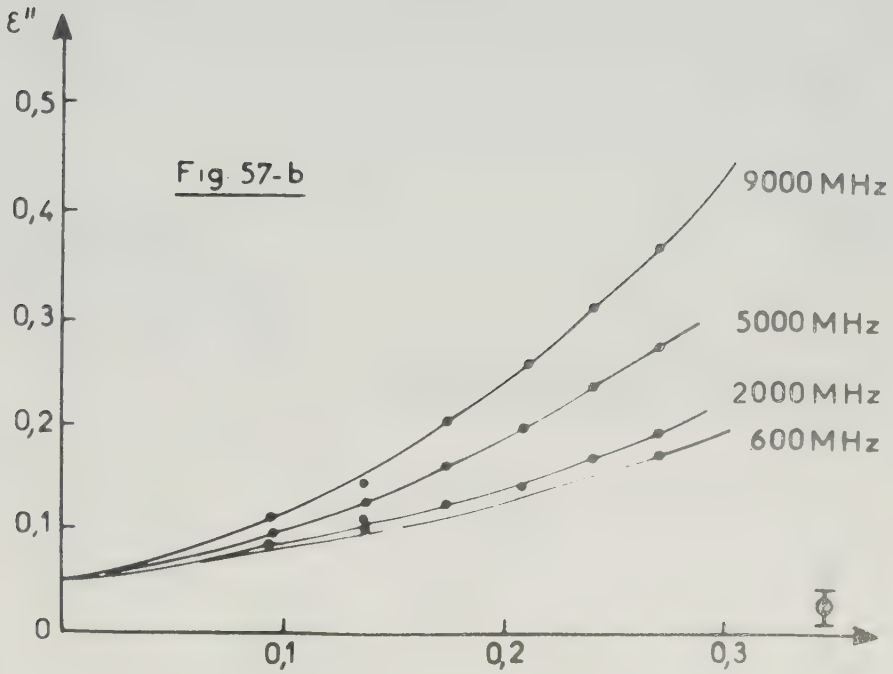


Fig. 57-b

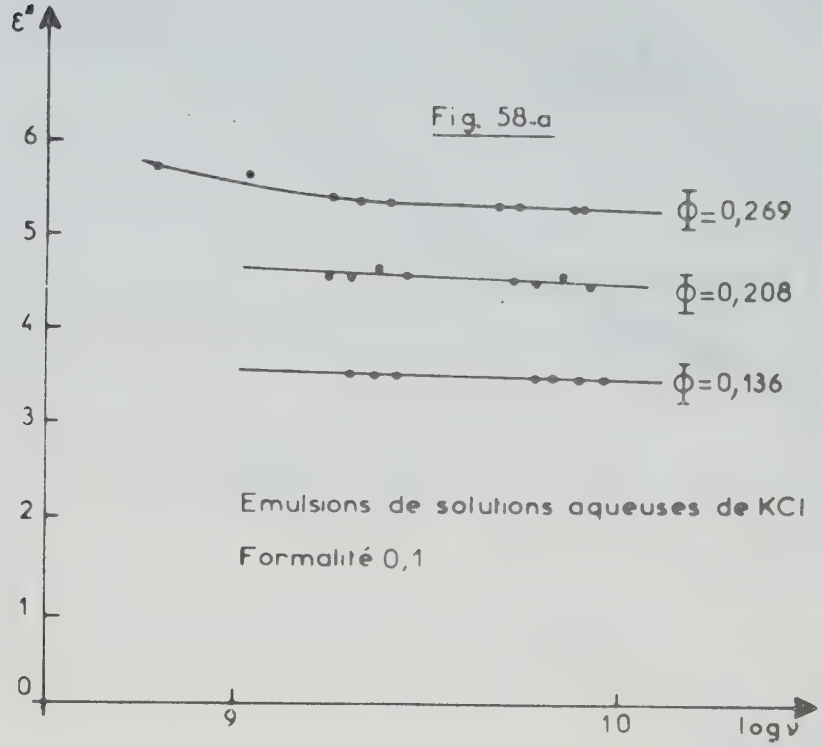


Fig. 58-a

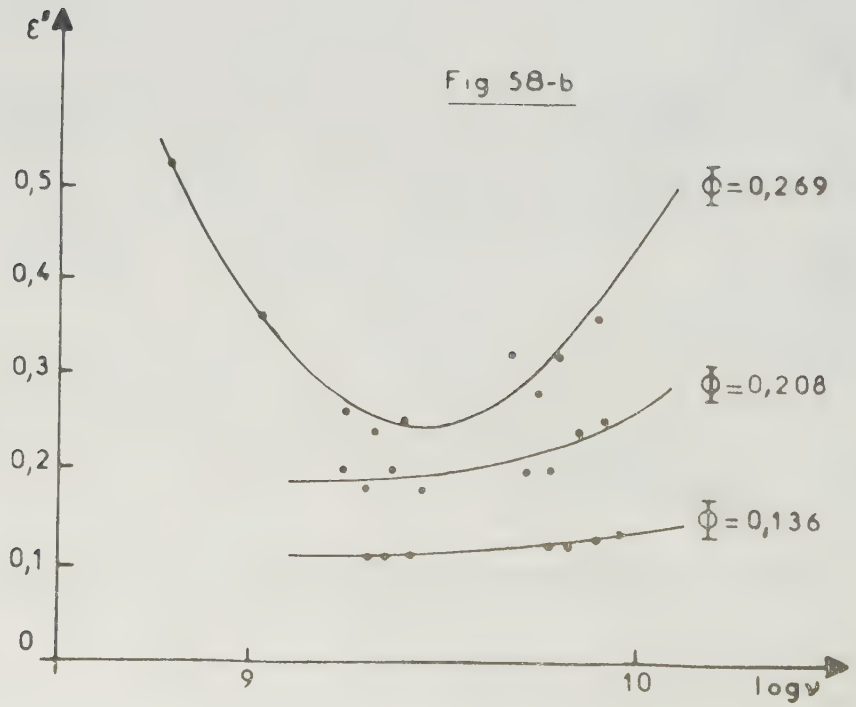
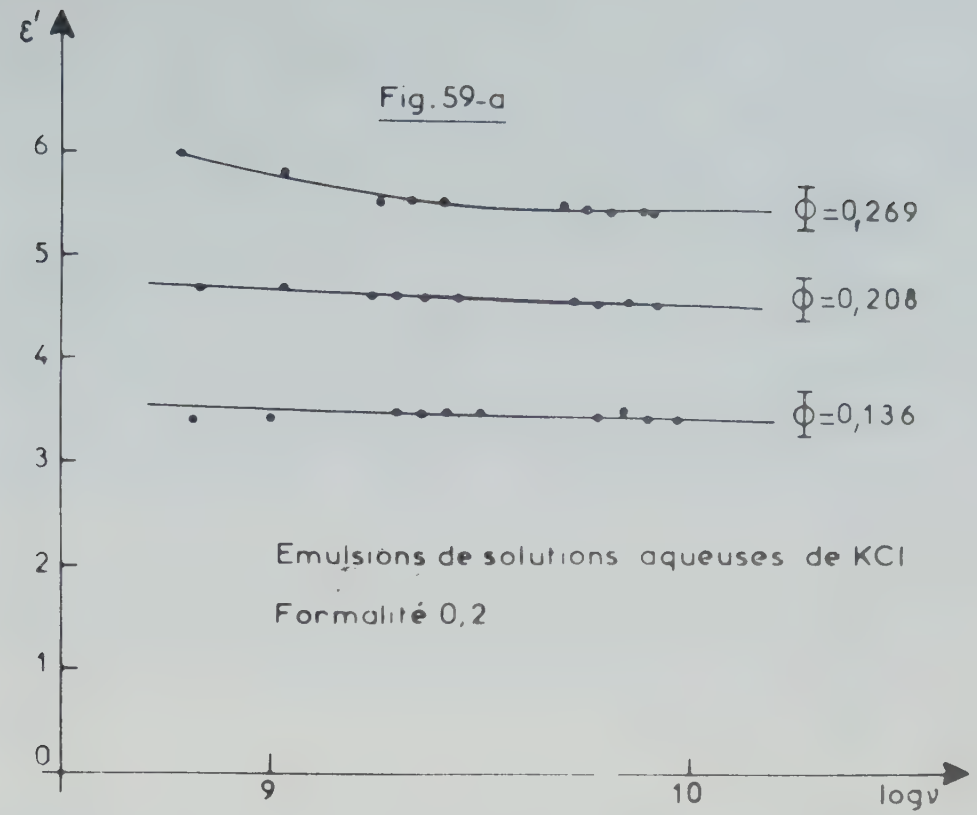


Fig 58-b


ε'
Fig. 59-a
6
5
4
3
2
1
0
Φ=0,269
Φ=0,208
Φ=0,136
Emulsions de solutions aqueuses de KCl
Formalité 0,2
9
10
logν

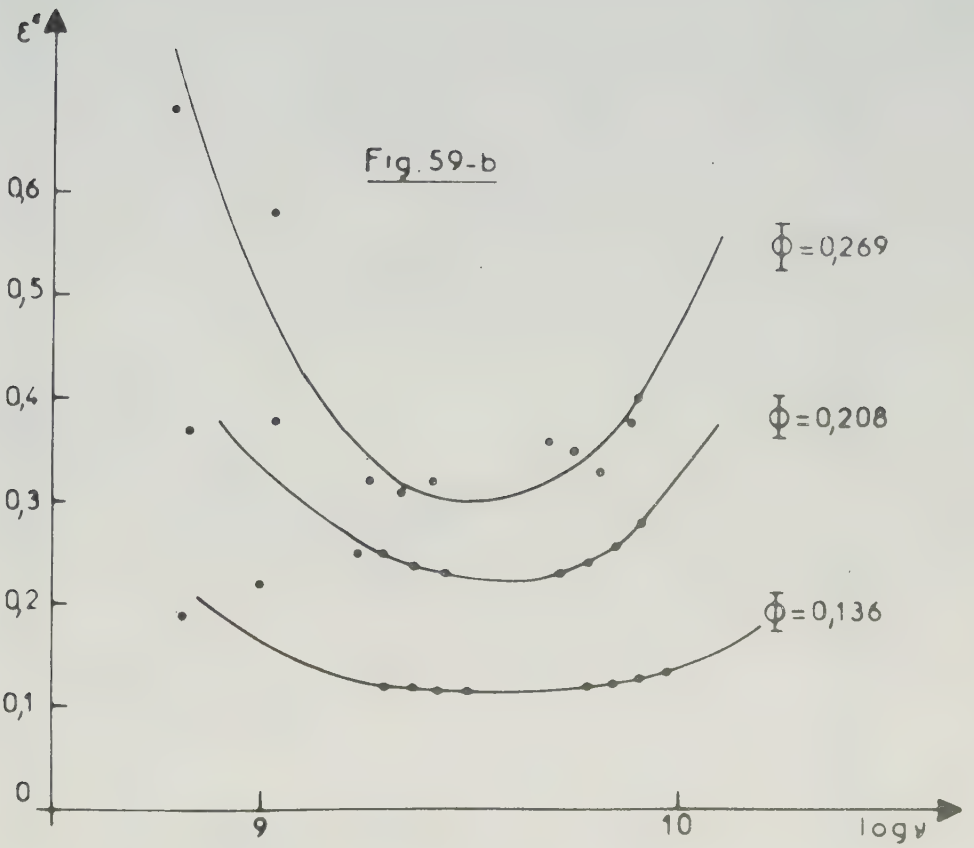

ε''
Fig. 59-b
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Φ=0,269
Φ=0,208
Φ=0,136
9
10
logν

Fig. 60 - a

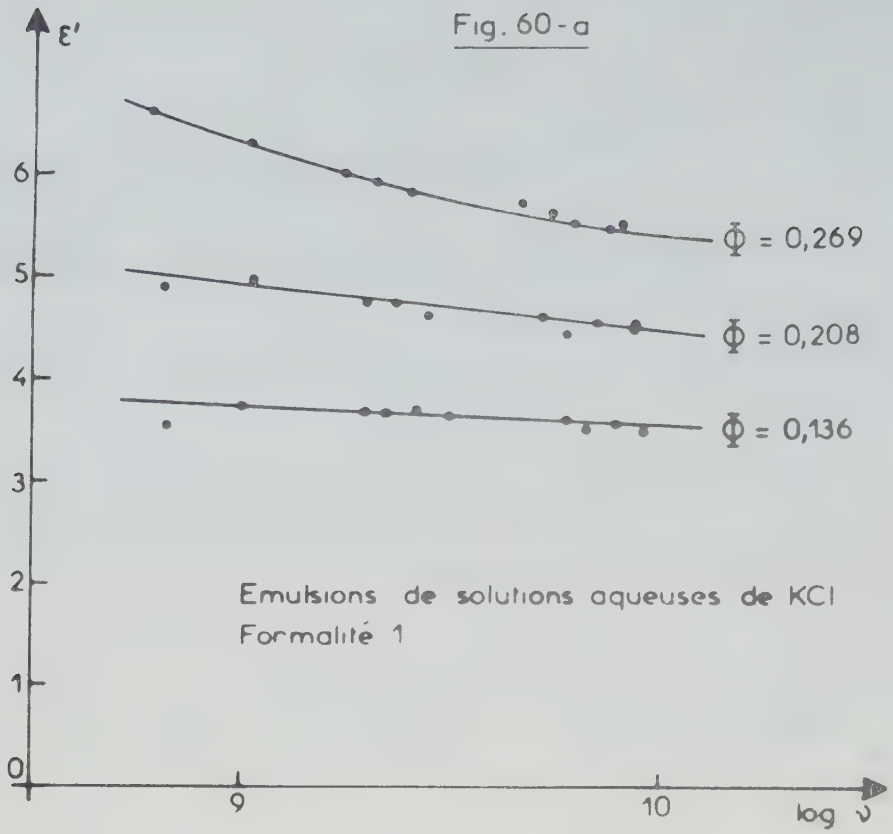


Fig. 60 - b

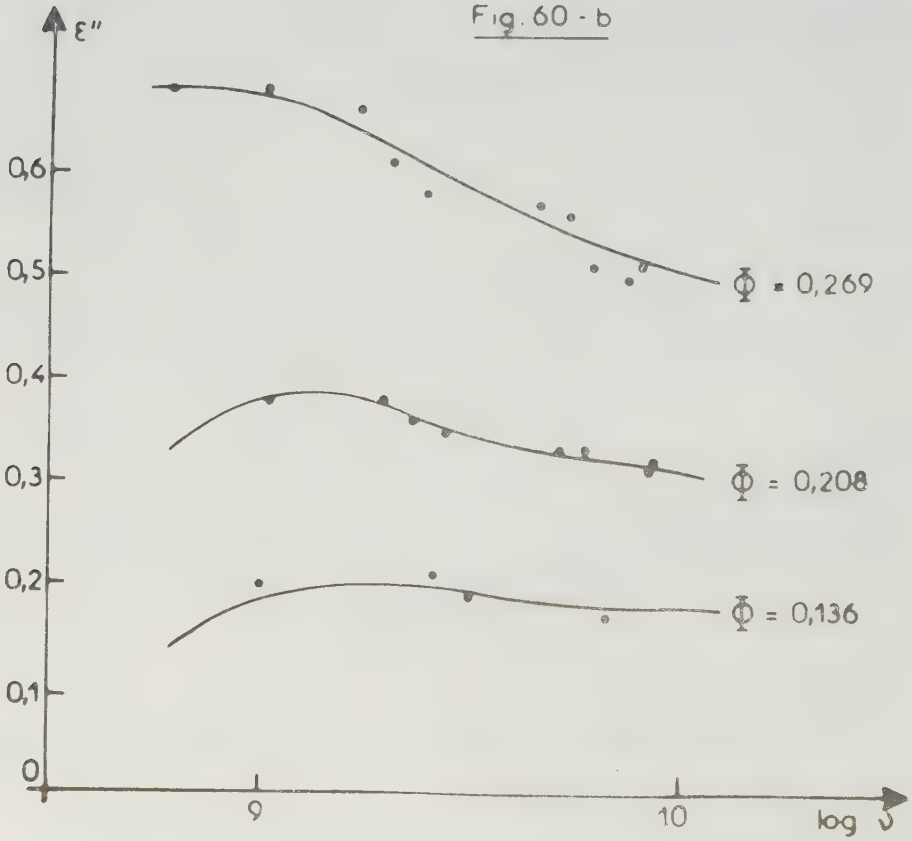


Fig. 61-a

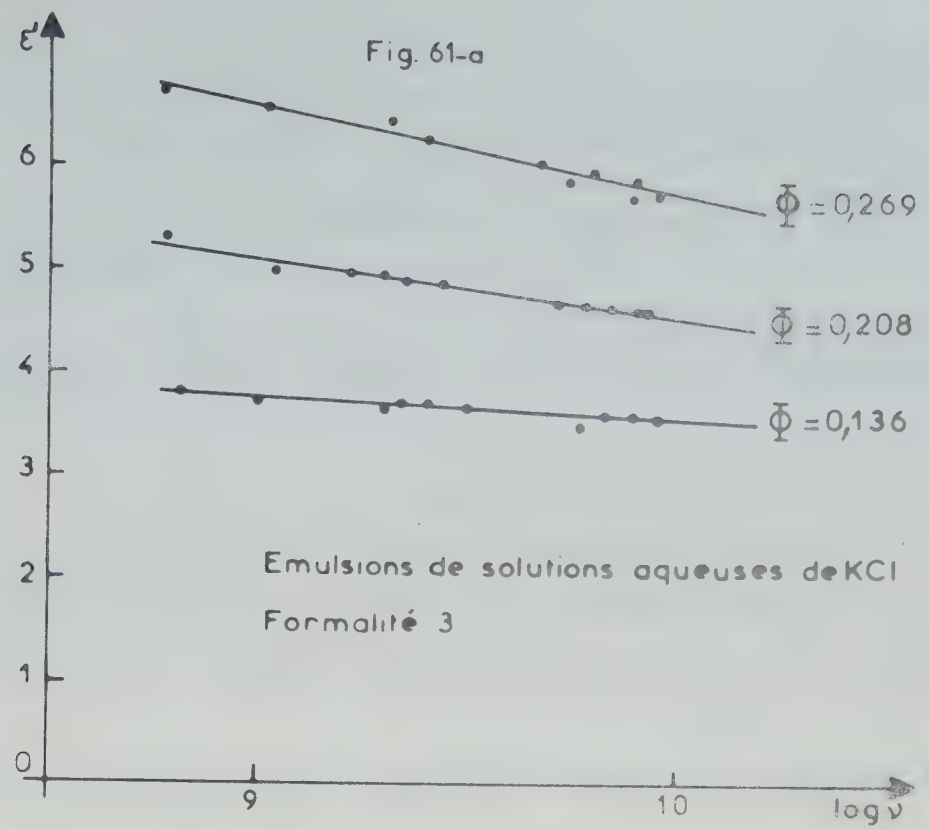
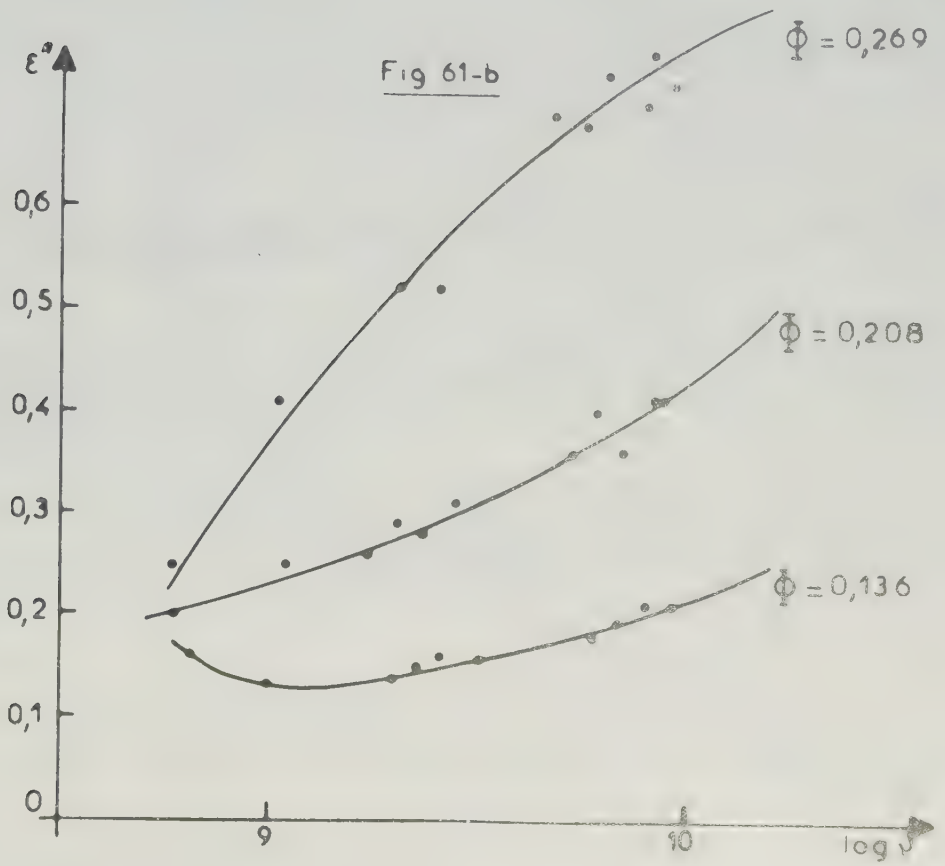


Fig 61-b



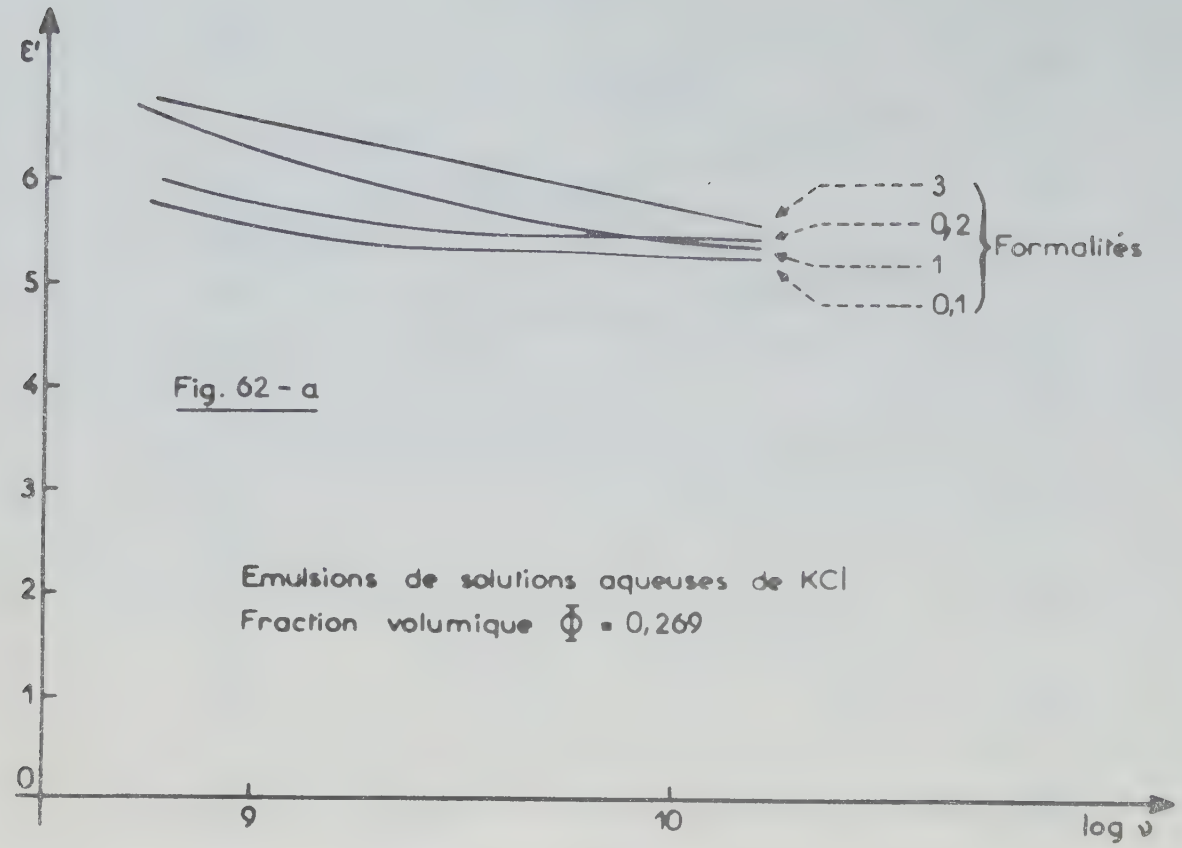


Fig. 62 - a

Emulsions de solutions aqueuses de KCl
Fraction volumique Φ = 0,269

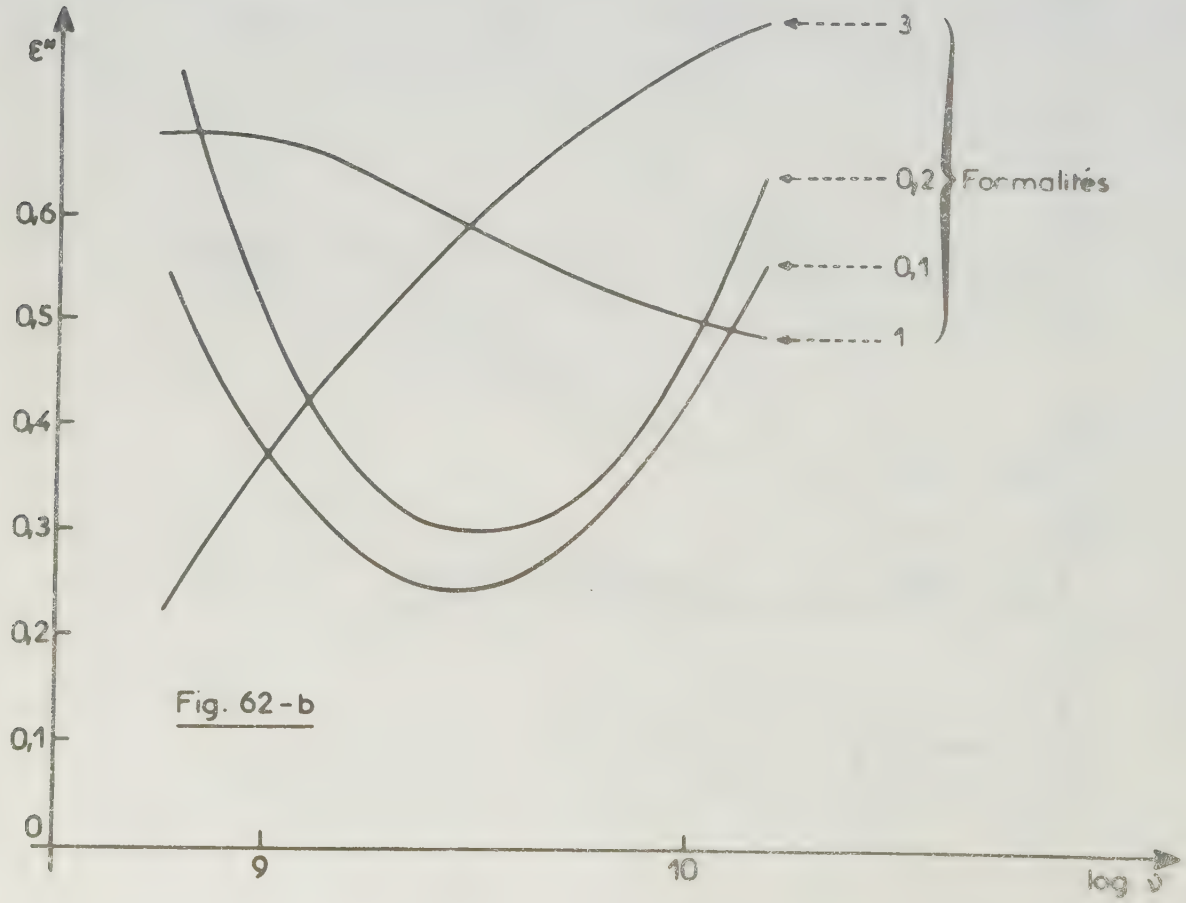


Fig. 62 - b

Les figures n° 58 à n° 61 représentent les variations de ε' et ε'' en fonction de la fréquence pour des émulsions de différentes fractions volumiques, contenant des solutions aqueuses de KCl de différentes formalités.

On constate dans tous les cas que ε' est une fonction décroissante de la fréquence, et une fonction croissante de la formalité de la solution saline aqueuse.

La figure n° 62 permet de comparer entre elles des émulsions de même fraction volumique, contenant des solutions de formalités différentes, de 0,1 à 3 .

Quant à ε'' son comportement est plus compliqué. Si l'on considère le cas d'émulsions de fraction volumique égale à 0,269 on constate que, pour les faibles formalités (0,1 à 0,3) , ε'' commence par diminuer, puis augmente, quand la fréquence croît de 600 MHz à 1 200 MHz. Pour les formalités 0,5 et 1, on a une diminution régulière de ε'' ; au contraire, pour les formalités supérieures, on assiste à une augmentation de ε'' avec la fréquence.

Les résultats relatifs aux émulsions de solutions de NH_4Cl et LiCl sont analogues à ceux obtenus pour les émulsions de solutions aqueuses de KCl.

b) Interprétation des résultats expérimentaux.

Des résultats mentionnés précédemment, il ressort que les émulsions à phase aqueuse dispersée présentent dans la bande 600 MHz - 12 000 MHz, un phénomène de relaxation diélectrique (dispersion accompagnée d'une absorption), les fréquences critiques se situant au delà de 10 000 MHz.

De plus, pour les émulsions de solutions salines aqueuses de faible formalité, l'existence dans la région des 600 MHz d'une branche ascendante des courbes $\varepsilon'' = f(\nu)$ semble indiquer l'existence d'une absorption dont le maximum serait situé en deçà de 600 MHz.

Pour élucider ce problème, des mesures complémentaires en basses fréquences ont été effectuées, portant sur des émulsions de solutions aqueuses de KCl, de mêmes fractions volumiques et de mêmes formalités.

La figure n° 63 rassemble les résultats obtenus pour les émulsions de solutions aqueuses de KCl de différentes formalités, et pour la fraction volumique $\Phi = 0,269$.

L'analyse des courbes de la Figure n° 63 indique qu'une émulsion d'eau ou de solution saline aqueuse présenterait deux relaxations, une relaxation basses fréquences liée à l'absorption par conduction de la phase dispersée,

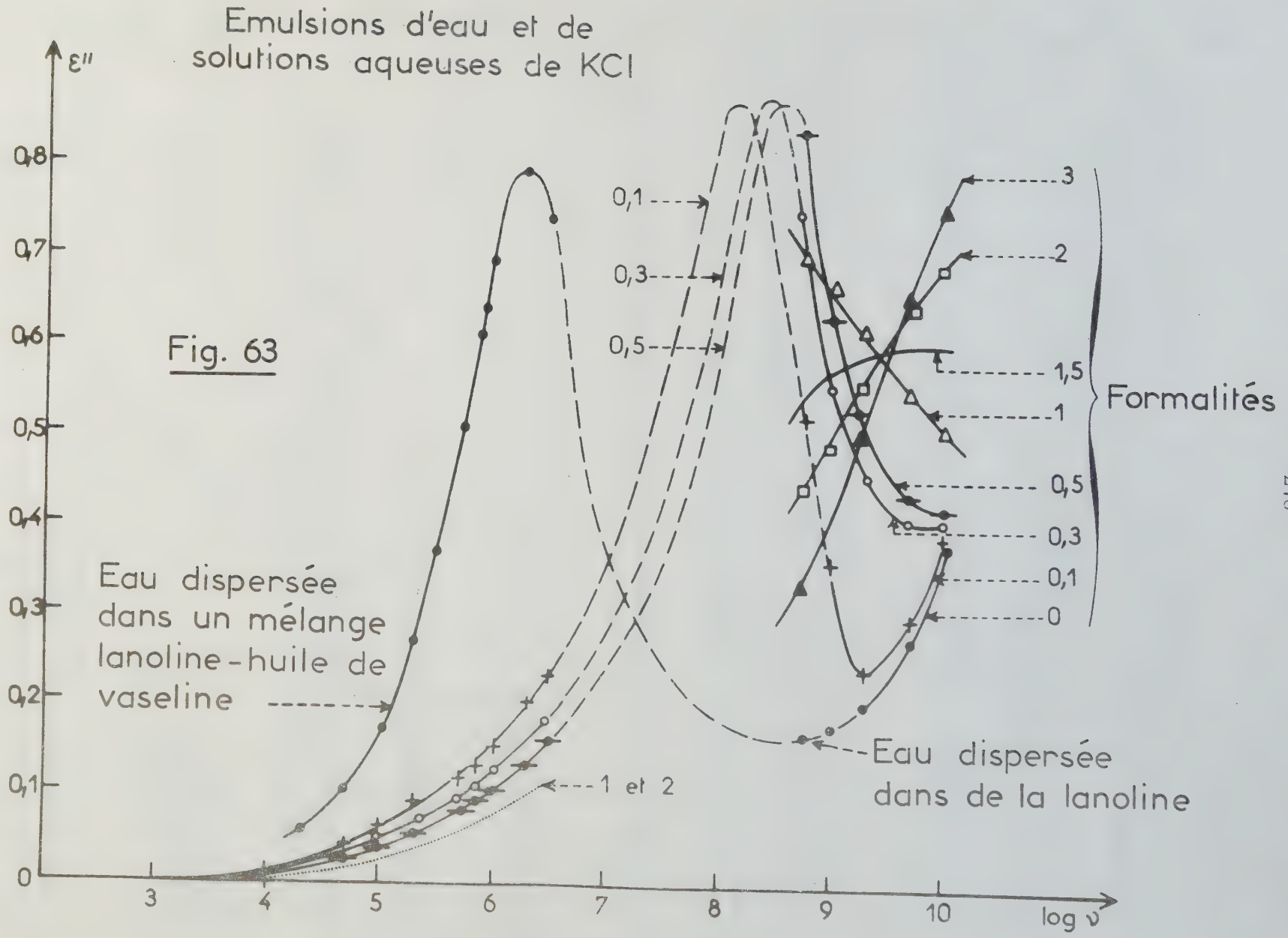

Emulsions d'eau et de solutions aqueuses de KCl
ε''
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
3
4
5
6
7
8
9
10
log ν
0,1
0,3
0,5
3
2
1,5
1
0,5
0,3
0,1
0
Formalités
Eau dispersée dans un mélange lanoline-huile de vaseline
1 et 2
Eau dispersée dans de la lanoline

Fig. 63

et une relaxation hautes fréquences liée à l'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

Dans le cas des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses de faibles formalités, les deux bandes d'absorption sont distinctes. L'absorption en basses fréquences est maximum au voisinage de 1 MHz pour les émulsions d'eau ; pour les émulsions de solutions aqueuses de KCl de formalités inférieures à 0,5 ce maximum se situerait vers 100 MHz. L'absorption en hautes fréquences serait maximum au delà de 10 000 MHz.

Pour les émulsions de solutions aqueuses de KCl de formalités supérieures à 0,5 on ne peut plus différencier deux relaxations comme dans le cas des faibles formalités. Ces résultats sont conformes aux prévisions théoriques tirées de l'analyse numérique de la formule de T. HANAI dans le cas d'un recouvrement partiel des domaines d'absorption par conduction et d'absorption dipolaire DEBYE.

c) Confrontation avec la formule de T. HANAI .

Ainsi qu'il vient d'être dit, l'étude expérimentale des émulsions à phase aqueuse dispersée a permis, conformément à la théorie de T. HANAI, de mettre en évidence deux relaxations correspondant aux deux types d'absorption de la phase dispersée (conduction et absorption dipolaire DEBYE).

Cependant, il ne s'agit là que d'un accord qualitatif, qui doit être complété par une confrontation quantitative des résultats expérimentaux et de la théorie de T. HANAI.

En ce qui concerne le domaine des basses fréquences, cela a été fait précédemment, l'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux étant satisfaisant.

Pour les permittivités en hautes fréquences on s'est servi des équations (73) et (74) mentionnées au premier chapitre ; compte tenu des conditions expérimentales, certaines simplifications sont possibles, qui rendent les calculs plus aisés.

c_1) Utilisation de l'équation (73).

L'équation (73) tirée de la formule générale de T. HANAI s'écrit :

$$\frac{\left[(\varepsilon' - \varepsilon'_1)^2 + (\varepsilon'' - \varepsilon''_1)^2\right] \quad (\varepsilon'^2_2 + \varepsilon''^2_2)^{1/3}}{\left[(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)^2 + (\varepsilon''_2 - \varepsilon''_1)^2\right] \quad (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{1/3}} \qquad (1 - \quad)^2$$

A 9.455 MHz, on a $\varepsilon'_1 = 60$, $\varepsilon''_1 = 30$ et $\varepsilon'_2 = 2,36$, $\varepsilon''_2 = 0,04$; on peut donc négliger ε''^2_2 devant ε'^2_2 et ε''_2 devant ε''_1.

D'autre part, comme Φ est inférieur ou égal à 0,44, ε' est inférieur à 10 et ε'' est inférieur à 1,30 ; on peut donc négliger $\varepsilon''2$ devant ε'^2 et ε'' devant ε''_1.

Compte tenu de ces approximations, l'équation ci-dessus peut s'écrire :

$$\sqrt{\frac{(\varepsilon'_1 - \varepsilon')^2 + \varepsilon''^2_1}{(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)^2 + \varepsilon''^2_1}} = (1 - \Phi)\left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_2}\right)^{1/3} = x$$

Prenant $\varepsilon'_1 = 60$, $\varepsilon''_1 = 30$ (valeurs tirées de la littérature) et $\varepsilon'_2 = 2,36$ $\varepsilon''_2 = 0,04$, on a porté

$$\sqrt{\frac{(\varepsilon'_1 - \varepsilon')^2 + \varepsilon''^2_1}{(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)^2 + \varepsilon''^2_1}} = f\left[(1 - \Phi)\left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_2}\right)^{1/3}\right] = f(x)$$

pour différentes valeurs de ε' correspondant à des émulsions d'eau de différentes fractions volumiques Φ .

On voit sur la figure n° 64 a que les points obtenus se répartissent sur une courbe voisine de la première bissectrice, qui est la courbe théorique ; compte tenu des incertitudes expérimentales et des approximations effectuées, on voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

Pour confirmer cet accord, on a porté également (Fig. n° 64 b)

$$\sqrt{\frac{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}{\left[(\varepsilon'_1 - \varepsilon')^2 + (\varepsilon''_1 - \varepsilon'')^2\right]^3}} = f\left[\frac{1}{(1 - \Phi)^3}\right]$$

La courbe théorique est une droite de pente égale à :

$$\sqrt{\frac{\varepsilon'^2_2 + \varepsilon''^2_2}{\left[(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2)^2 + (\varepsilon''_1 - \varepsilon''_2)^2\right]^3}} = 0,086 \cdot 10^{-4}$$

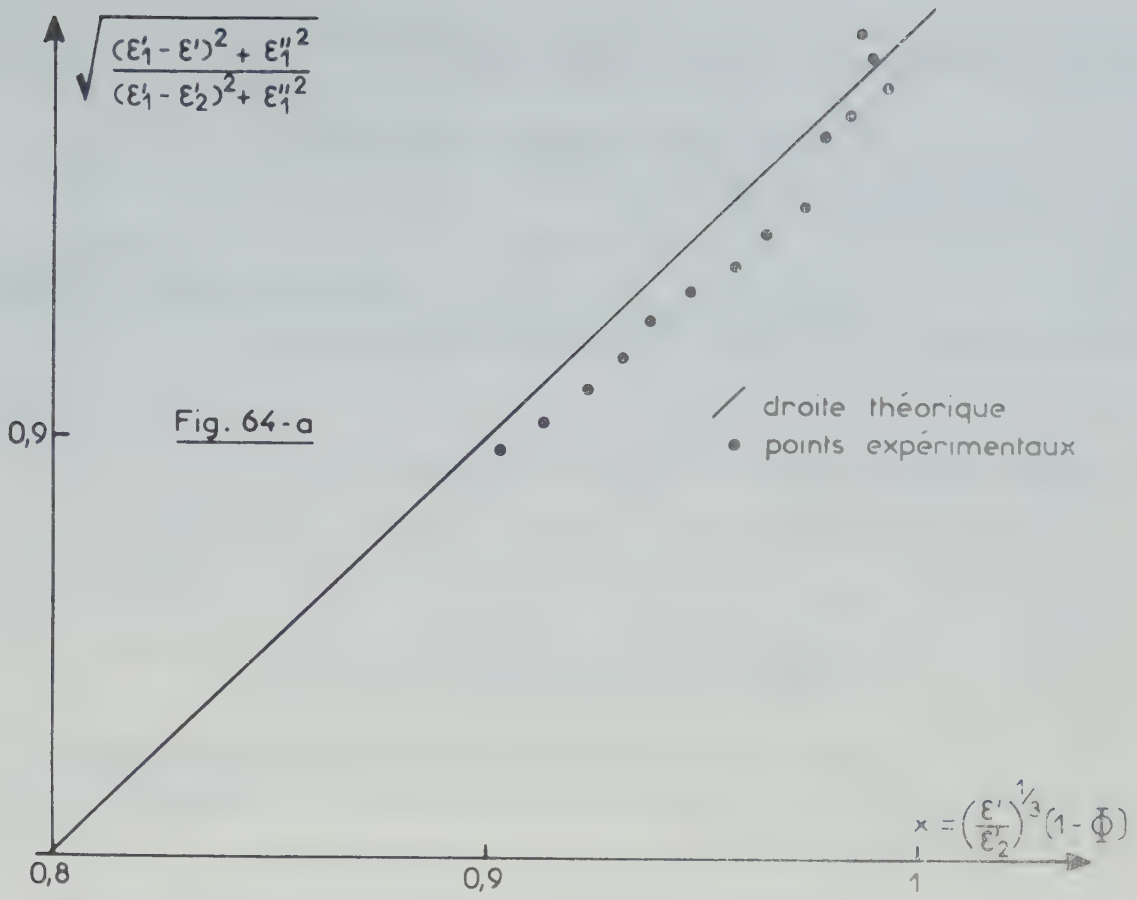


Fig. 64 - a

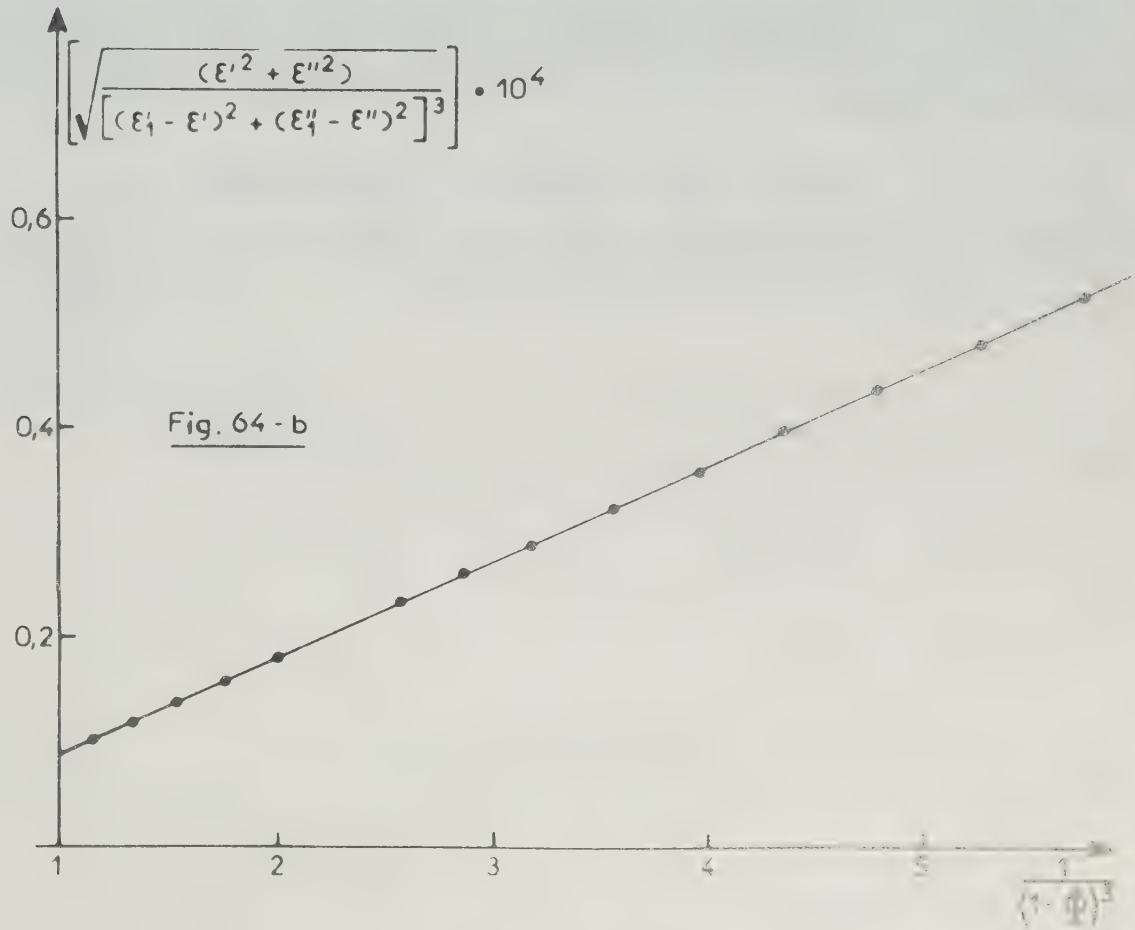


Fig. 64 - b

et dont l'ordonnée pour $\Phi = 0$ a la même valeur.

On constate que les points expérimentaux sont parfaitement alignés, définissant une droite de pente égale à $0,094 \cdot 10^{-4}$ et dont l'ordonnée pour $\Phi = 0$ vaut $0,084 \cdot 10^{-4}$.

Les déviations par rapport à la théorie sont de 9 % en ce qui concerne la pente, et de 2 % en ce qui concerne l'ordonnée pour $\Phi = 0$.

On voit donc que cette représentation conduit encore à un accord convenable entre la formule de T. HANAI et l'expérience.

c_2) Utilisation de l'équation (73) et de l'équation (74).

Dans ce qui précède, on a vérifié l'équation (73) tirée de la formule de T. HANAI en introduisant dans son expression les valeurs de ε'_1 et ε''_1 fournies par la littérature.

Pour obtenir une vérification plus approfondie de la formule de T. HANAI il convient de calculer les valeurs de ε'_1 et de ε''_1 à partir des résultats expérimentaux.

Le calcul direct de ε'_1 et ε''_1 se heurtant aux mêmes difficultés que celles signalées précédemment, on a eu recours à un procédé détourné; permettant d'exprimer, à partir des valeurs expérimentales, ε'_1 en fonction de ε''_1 ; on compare ensuite les résultats obtenus avec ceux de la littérature.

Pour cela on calcule $\varepsilon'^2_1 + \varepsilon''^2_1$ à partir de l'équation (73) et on reporte la valeur obtenue dans l'équation (74) ; on obtient alors la relation :

$$\varepsilon'_1 \left[\frac{2\,\varepsilon' - 2\,\varepsilon'_2 x^2}{1 - x^2} - (\varepsilon' + \varepsilon'_2) + \frac{3\varepsilon'\,\varepsilon'_2\,(\varepsilon'' - \varepsilon''_2)}{\varepsilon'_2\,\varepsilon'' - \varepsilon'\,\varepsilon''_2} \right] =$$

$$\varepsilon''_1 \left[(\varepsilon'' - \varepsilon''_2) + \frac{2\,\varepsilon'\,\varepsilon'_2\,(\varepsilon' - \varepsilon'_2)}{\varepsilon'_2\,\varepsilon'' - \varepsilon'\,\varepsilon''_2} \right] + 2\,\varepsilon'\,\varepsilon'_2 + \frac{\varepsilon'^2 - x^2\,\varepsilon'^2_2}{1 - x^2}$$

avec $x = (1 - \Phi)\left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_2}\right)^{1/3}$

On obtient donc une relation linéaire entre ε'_1 et ε''_1 de la forme :

$$\varepsilon'_1 = a\ \varepsilon''_1 + b$$

Dans le tableau ci-dessous sont reportées les valeurs de a et b obtenues à partir des données expérimentales.

TABLEAU 38

φ	0,345	0,367	0,387	0,406	0,424	0,441
a	1,65	1,75	1,69	1,66	1,65	1,80
b	4,25	4,43	4,63	4,87	5,05	5,20

A l'aide des valeurs de a et b ainsi calculées, on peut vérifier la relation entre ε'_1 et ε''_1 ; on obtient par exemple, pour $\Phi = 0,441$ et en prenant $\varepsilon''_1 = 30$, $\varepsilon'_1 = 59,20$ au lieu de 60, valeur fournie par la littérature ; pour $\Phi = 0,345$ on obtient 54 au lieu de 60 .

On voit donc que la relation : $\varepsilon'_1 = a\ \varepsilon''_1 + b$ tirée de la formule de T. HANAI représente de façon satisfaisante, pour des fractions volumiques de l'ordre de 0,40, la relation existant entre ε'_1 et ε''_1 .

D) CONCLUSIONS.

Le comportement diélectrique des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses au sein d'un support non conducteur et faiblement polaire est caractérisé par l'existence d'une double relaxation.

a) Dans le domaine des basses fréquences (inférieures à 10 MHz) la permittivité complexe d'une émulsion d'eau ou de solution saline aqueuse de faible formalité est une fonction de la pulsation ω du champ appliqué, de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_s + \frac{\varepsilon'_l - \varepsilon'_s}{(1 + j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

En basses fréquences, les émulsions à phase aqueuse liquide dispersée sont donc le siège d'une relaxation diélectrique par effet MAXWELL-WAGNER dont le spectre est analogue à celui d'une absorption dipolaire DEBYE à temps de relaxation distribués suivant une loi de COLE-COLE (α est toujours très petit devant 1 ; la relaxation peut être considérée comme de type DEBYE pur).

Le temps de relaxation τ est une fonction de la température suivant une loi d'ARRHENIUS :

$$\tau = B\ e^{u/kT}$$

u étant défini comme l'énergie d'activation de la relaxation.

Le coefficient B est une fonction de la fraction volumique de la phase dispersée et de la conductivité χ_{1s} de la phase dispersée :

- B croît si Φ croît
- B décroît si χ_{1s} croît

L'énergie d'activation u de la relaxation est indépendante de la fraction volumique Φ pour une même phase dispersée.

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les prévisions théoriques obtenues par analyse numérique de la formule de T. HANAI montre que celle-ci rend compte de façon satisfaisante des propriétés diélectriques des émulsions à phase aqueuse liquide dispersée, dans le domaine des basses fréquences. En particulier, les permittivités des émulsions aux extrêmités du domaine de relaxation, ε'_s et ε'_ℓ, vérifient les deux lois limites tirées de la formule de T. HANAI, à savoir :

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{s}} \right)^3 \frac{\varepsilon'_{s}}{\varepsilon'_{2s}} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3}$$

et

$$\varepsilon'_{\ell} = \frac{\varepsilon'_{2\ell}}{(1 - \Phi)^3}$$

D'autre part, on peut, en se servant de la formule de T. HANAI, retrouver des valeurs acceptables de la permittivité statique et de la conductivité de l'eau à partir des valeurs expérimentales de la permittivité complexe d'émulsions. De plus, on trouve que l'énergie d'activation de conductivité de l'eau dispersée est égale à l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion correspondante, ce qui est en accord avec les prévisions théoriques. (Une confirmation expérimentale de ce fait a été obtenue au laboratoire : l'énergie d'activation de relaxation d'émulsions d'eau a été trouvée égale à l'énergie d'activation de conductivité mesurée sur l'échantillon d'eau qui avait été ensuite dispersé dans les émulsions).

b) Dans le domaine des hautes fréquences (de 600 MHz à 12000 MHz) la comparaison des résultats obtenus et de la formule de T. HANAI est moins aisée à effectuer du fait que l'étude expérimentale des propriétés diélectriques des émulsions d'eau n'a pu être faite de façon aussi systématique qu'en basses fréquences.

Néanmoins, l'étude expérimentale des propriétés diélectriques des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses révèle l'existence d'une relaxation liée à l'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée ; les valeurs des permittivités complexes des émulsions vérifient la formule de T. HANAI avec une assez bonne approximation.

E) TABLEAUX

Permittivité complexe des émulsions d'eau et des émulsions de solutions salines.

TABLEAU I — EMULSIONS D'EAU DANS UN MELANGE DE LANOLINE ET D'HUILE DE VASELINE. t°C = + 23

ϕ	ν en KHz	10	20	50	80	100	160	200	250	300	500	600	700	800	900	1 000	1 200	1 500	2 000	2 500	3 000
0,235	ε'	5,66	5,67	5,67	5,66	5,67	5,63	5,65	5,64	5,63	5,58	5,56	5,52	5,49	5,46	5,43	5,36	5,30	5,20	5,12	5,08
	ε''	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,12	0,14	0,17	0,20	0,30	0,33	0,37	0,40	0,42	0,44	0,48	0,52	0,48	0,53	0,51
0,280	ε'	6,73	6,73	6,73	6,69	6,71	6,69	6,69	6,64	6,63	6,51	6,46	6,39	6,36	6,30	6,24	6,14	6,06	5,92	5,82	5,78
	ε''	0,02	0,03	0,07	0,10	0,12	0,17	0,21	0,25	0,29	0,42	0,47	0,51	0,54	0,57	0,59	0,63	0,65	0,64	0,63	0,59
0,33	ε'	8,28	8,31	8,29	8,30	8,29	8,22	8,21	8,20	8,18	7,97	7,88	7,78	7,70	7,61	7,53	7,37	7,25	7,05	6,93	6,89
	ε''	0,03	0,06	0,11	0,17	0,20	0,30	0,36	0,43	0,50	0,71	0,77	0,83	0,87	0,90	0,92	0,94	0,94	0,88	0,84	0,76
0,36	ε'	9,49	9,49	9,48		9,46	9,40	9,36	9,32	9,30	8,99	8,85		8,60		8,40		8,05	7,83	7,73	7,64
	ε''	0,04	0,06	0,14		0,26	0,39	0,47	0,56	0,65	0,90	0,99		1,08		1,11		1,08	1,00	0,91	0,83
0,41	ε'	12,03	12,01	11,95	11,94	11,92	11,84	11,79	11,69	11,60	11,03	10,77	10,54	10,35	10,17	10,01	9,74	9,51	9,24	9,11	9,01
	ε''	0,06	0,11	0,24	0,37	0,44	0,67	0,79	0,95	1,09	1,52	1,62	1,68	1,65	1,66	1,64	1,59	1,49	1,32	1,19	1,07
0,47	ε'	16,69	16,67	16,61	16,49	16,46	16,20	16,01	15,80	15,54	14,29	13,81	13,41	13,07	12,78	12,55	12,19	11,92	11,59	11,44	11,37
	ε''	0,13	0,24	0,51	0,76	0,93	1,39	1,64	1,93	2,17	2,71	2,77	2,72	2,69	2,62	2,53	2,31	2,10	1,78	1,57	1,39
0,525	ε'	22,87	22,87	22,68	22,51	22,28	21,77	21,32	20,77	20,22	18,10	17,01	16,52	15,94	15,55	15,27	14,90	14,52	14,15	14,01	13,96
	ε''	0,27	0,49	1,04	1,58	1,88	2,75	3,20	3,64	3,98	4,53	4,40	4,24	4,00	3,72	3,55	3,29	2,94	2,36	2,05	1,79

TABLEAU II — EMULSION D'EAU DANS UN MELANGE DE LANOLINE ET D'HUILE DE VASELINE . $\Phi = 0,86$

t °C	ν en Kc/s	1	10	20	50	100	160	200	250	300	500	600	700	800	900	1 000	1 500	2 000	3 000
+ 22	ε'	9,51	9,49	9,49	9,48	9,46	9,40	9,36	9,32	9,30	8,99	8,85		8,60		8,40	8,05	7,83	7,64
	ε''	0,01	0,04	0,06	0,14	0,26	0,39	0,47	0,56	0,65	0,90	0,99		1,08		1,11	1,08	1,00	0,83
+ 15	ε'	9,60	9,58	9,56	9,53	9,49	9,40	9,34	9,26	9,20	8,78	8,60	8,45	8,33	8,22	8,12		7,64	7,51
	ε''	0,02	0,06	0,10	0,21	0,37	0,54	0,64	0,74	0,84	1,10	1,12	1,14	1,15	1,14	1,12		0,90	0,73
+ 5	ε'	9,68	9,66	9,64	9,57	9,50	9,39	9,31	9,19	9,10	8,58	8,42	8,26	8,15	8,05	7,94	7,70	7,55	7,45
	ε''	0,03	0,09	0,14	0,27	0,40	0,65	0,75	0,86	0,95	1,17	1,15	1,14	1,13	1,11	1,07	0,93	0,81	0,65
+ 0,5	ε'	9,76	9,71	9,67	9,57	9,44	9,26	9,14	9,00	8,85	8,31	8,15	8,00	7,89	7,81	7,74	7,55	7,48	
	ε''	0,04	0,13	0,20	0,36	0,59	0,81	0,91	1,01	1,09	1,19	1,13	1,10	1,05	1,00	0,95	0,79	0,67	
- 6	ε'	10,00	9,90	9,85	9,70	9,48	9,20	9,02	8,83	8,68	8,10	7,96	7,85	7,77	7,69	7,64	7,53	7,48	
	ε''	0,06	0,18	0,28	0,49	0,78	1,01	1,10	1,17	1,21	1,18	1,07	1,01	0,95	0,89	0,83	0,67	0,56	

TABLEAU III - a EMULSION D'EAU DE FRACTION VOLUMIQUE $\Phi = 0,18$

ν en KHz	t° C	+ 20, 5	+ 17	+ 14, 5	+ 12, 5	+ 8	+ 1, 5	+ 0, 5	- 1, 5	- 4, 5	- 8, 5
50	ε'	4, 55	4, 46	4, 38	4, 37	4, 32	4, 27	4, 26	4, 26	4, 24	4, 22
	ε''	0, 02	0, 03	0, 03	0, 03	0, 04	0, 06	0, 06	0, 06	0, 07	0, 07
100	ε'	4, 54	4, 44	4, 37	4 36	4, 31	4, 25	4, 25	4, 24	4, 21	4, 21
	ε''	0, 05	0, 05	0, 05	0, 06	0, 07	0, 08	0, 08	0, 08	0, 08	0, 09
200	ε'	4, 52	4, 44	4, 36	4, 33	4, 30	4, 23	4, 21	4, 19	4, 20	4, 18
	ε''	0, 08	0, 08	0, 08	0, 09	0, 10	0, 11	0, 11	0, 12	0, 12	0, 13
300	ε'	4, 51	4, 42	4, 34	4, 32	4, 28	4, 21	4, 21	4, 19	4, 17	4, 16
	ε''	0, 10	0, 11	0, 11	0, 12	0, 12	0, 14	0, 14	0, 14	0, 15	0, 16
500	ε'	4, 49	4, 40	4, 32	4, 29	4, 24	4, 18	4, 16	4, 15	4, 14	4, 11
	ε''	0, 14	0, 14	0, 14	0, 15	0, 16	0, 18	0, 17	0, 18	0, 19	0, 20
700	ε'	4, 46	4, 38	4, 29	4, 26	4, 21	4, 14	4, 13	4, 12	4, 09	4, 06
	ε''	0, 18	0, 18	0, 17	0, 18	0, 19	0, 19	0, 20	0, 21	0, 21	0, 22
1 000	ε'	4, 42	4, 33	4, 26	4, 23	4, 18	4, 10	4, 09	4, 06	4, 05	4, 02
	ε''	0, 22	0, 21	0, 21	0, 21	0, 22	0, 23	0, 24	0, 24	0, 24	0, 25
2 000	ε'	4, 35	4, 26	4, 22	4, 16	4, 10	4, 02	4, 00	3, 98	3, 95	3, 93
	ε''	0, 29	0, 29	0, 28	0, 28	0, 28	0, 27	0, 28	0, 28	0, 27	0, 25
3 000	ε'	4, 23	4, 14	4, 06	4, 04	3, 98	3, 89	3, 89	3, 87	3, 82	3, 83
	ε''	0, 34	0, 32	0, 31	0, 31	0, 31	0, 30	0, 29	0, 28	0, 25	0, 23

TABLEAU III - b EMULSION D'EAU DE FRACTION VOLUMIQUE $\Phi = 0,28$

ν en KHz	t° C	+ 20	+ 16	+ 12	+ 8, 5	+ 6	+ 2	0	- 2	- 4, 5	- 8
50	ε'	7, 21	7, 12	7, 06	7, 08	7, 08	7, 10	7, 11	7, 11	7, 13	7, 17
	ε''	0, 10	0, 11	0, 12	0, 14	0, 16	0, 18	0, 19	0, 20	0, 21	0, 23
100	ε'	7, 18	7, 09	7, 02	7, 03	7, 03	7, 04	7, 05	7, 04	7, 06	7, 11
	ε''	0, 17	0, 17	0, 19	0, 21	0, 24	0, 26	0, 28	0, 29	0, 31	0, 34
200	ε'	7, 12	7, 03	6, 97	6, 94	6, 94	6, 95	6, 95	6, 94	6, 95	6, 96
	ε''	0, 27	0, 28	0, 30	0, 33	0, 36	0, 40	0, 42	0, 44	0, 46	0, 50
300	ε'	7, 08	6, 99	6, 91	6, 89	6, 88	6, 86	6, 86	6, 86	6, 84	6, 85
	ε''	0, 37	0, 37	0, 39	0, 44	0, 47	0, 51	0, 53	0, 54	0, 58	0, 63
500	ε'	6, 95	6, 86	6, 77	6, 74	6, 72	6, 67	6, 65	6, 63	6, 60	6, 57
	ε''	0, 51	0, 51	0, 53	0, 57	0, 60	0, 64	0, 66	0, 68	0, 71	0, 74
700	ε'	6, 82	6, 73	6, 64	6, 59	6, 55	6, 50	6, 47	6, 44	6, 40	6, 36
	ε''	0, 61	0, 60	0, 62	0, 65	0, 68	0, 71	0, 78	0, 73	0, 75	0, 77
1 000	ε'	6, 63	6, 54	6, 45	6, 39	6, 35	6, 28	6, 26	6, 22	6, 19	6, 15
	ε''	0, 69	0, 69	0, 70	0, 72	0, 73	0, 75	0, 75	0, 75	0, 75	0, 75
2 000	ε'	6, 28	6, 19	6, 09	6, 06	6, 01	5, 96	5, 95	5, 92	5, 89	5, 88
	ε''	0, 79	0, 77	0, 75	0, 73	0, 72	0, 69	0, 67	0, 65	0, 63	0, 59
3 000	ε'	6, 06	5, 97	5, 89	5, 83	5, 79	5, 77	5, 77	5, 77	5, 77	5, 77
	ε''	0, 74	0, 72	0, 68	0, 66	0, 63	0, 59	0, 59	0, 55	0, 52	0, 43

TABLEAU III - c EMULSION D'EAU DE FRACTION VOLUMIQUE $\phi = 0,37$

ν en KHz	t° C	+ 20, 5	+ 17	+ 14, 5	+ 12, 5	+ 8	+ 1, 5	+ 0, 5	- 1, 5	- 4, 5	- 8, 5
50	ε'	9, 63	9, 56	9, 52	9, 55	9, 56	9, 61	9, 63	9, 67	9, 69	9, 79
	ε''	0, 15	0, 17	0, 19	0, 20	0, 23	0, 30	0, 31	0, 35	0, 37	0, 43
100	ε'	9, 59	9, 50	9, 47	9, 49	9, 48	9, 51	9, 51	9, 53	9, 55	9, 61
	ε''	0, 28	0, 30	0, 32	0, 35	0, 40	0, 50	0, 52	0, 58	0, 61	0, 70
200	ε'	9, 50	9, 42	9, 36	9, 36	9, 34	9, 29	9, 29	9, 29	9, 28	9, 26
	ε''	0, 49	0, 52	0, 55	0, 59	0, 66	0, 78	0, 80	0, 86	0, 94	1, 02
300	ε'	9, 40	9, 32	9, 25	9, 23	9, 18	9, 10	9, 10	9, 07	9, 01	8, 98
	ε''	0, 66	0, 69	0, 74	0, 78	0, 84	1, 00	0, 99	1, 04	1, 12	1, 20
500	ε'	9, 09	9, 00	8, 90	8, 86	8, 77	8, 62	8, 60	8, 57	8, 59	8, 42
	ε''	1, 08	0, 93	0, 97	1, 00	1, 03	1, 14	1, 13	1, 14	1, 16	1, 21
700	ε'	9, 82	8, 74	8, 62	8, 56	8, 47	8, 32	8, 28	8, 24	8, 17	8, 11
	ε''	1, 22	1, 04	1, 07	1, 09	1, 10	1, 12	1, 13	1, 12	1, 10	1, 09
1 000	ε'	8, 56	8, 41	8, 31	8, 21	8, 14	8, 01	7, 97	7, 95	7, 90	7, 87
	ε''	1, 10	1, 15	1, 10	1, 27	1, 10	1, 06	1, 07	1, 04	1, 00	0, 95
2 000	ε'	7, 98	7, 84	7, 78	7, 75	7, 69	7, 63	7, 62	7, 60	7, 58	7, 62
	ε''	1, 05	1, 23	0, 97	0, 96	0, 93	0, 82	0, 83	0, 85	0, 85	0, 69
3 000	ε'	7, 75	7, 60	7, 49	7, 56	7, 52	7, 49	7, 50	7, 49	7, 50	7, 51
	ε''	0, 89	1, 14	0, 77	0, 80	0, 77	0. 72	0, 73	0, 73	0, 72	0, 75

TABLEAU IV

ETUDE COMPAREE D'UNE EMULSION D'EAU ET D'UNE EMULSION D'EAU LOURDE
de même fraction volumique. ($\hat{\gamma}$ = 0, 40)

Phase dispersée		H_2O									D_2O								
t° C	ν en KHz	50	100	200	300	500	700	1 000	2 000	3 000	50	100	200	300	500	700	1 000	2 000	3 000
+ 20, 5	ε'	11, 26	11, 23	10, 94	10, 61	9, 88	9, 39	8, 97	8, 60	8, 40	11, 91	11, 64	11, 21	10, 77	9, 97	9, 48	9, 12	8, 77	8, 65
	ε''	0, 46	0, 94	1, 14	1, 44	1, 60	1, 55	1, 41	1, 00	0, 77	0, 37	0, 84	1, 45	1, 80	1, 74	1, 63	1, 33	0, 89	0, 66
+ 14	ε'	11, 07	10, 98	10, 61	10, 23	9, 47	9, 05	8, 72	8, 39	8, 26	11, 68	11, 37	10, 85	10, 38	9, 59	9, 19	8, 90	8, 64	8, 57
	ε''	0, 53	0, 78	1, 24	1, 48	1, 52	1, 41	1, 23	0, 86	0, 71	0, 44	0, 94	1, 43	1, 64	1, 57	1, 37	1, 14	0, 76	0, 57
+ 7, 5	ε'	11, 12	10, 88	10, 38	9, 96	9, 24	8, 85	8, 38	8, 26	8, 25	11, 56	11, 23	10, 57	10, 08	9, 35	9, 03	8, 81	8, 63	8, 58
	ε''	0, 54	0, 91	1, 35	1, 52	1, 46	1, 29	1, 08	0, 73	0, 58	0, 65	1, 10	1, 54	1, 64	1, 45	1, 22	0, 99	0, 67	0, 54
- 0, 5	ε'	11, 03	10, 70	10, 04	9, 61	8, 96	8, 66	8, 46	8, 39	8, 24	11, 46	10, 98	10, 58	9, 69	9, 11	8, 88	8, 71	8, 58	8, 57
	ε''	0, 69	1, 09	1, 46	1, 52	1, 33	1, 11	0, 91	0, 60	0, 47	0, 85	1, 32	1 44	1, 56	1, 27	1, 01	0, 91	0, 68	0, 66

TABLEAU V - a EMULSION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE Li Cl de formalité $f = 10^{-3}$

t° C	ν en KHz	10	20	50	100	200	300	500	600	800	1 000	1 200	1 500	2 000	2 500	3 000
+ 19	ε'	10, 93	10, 92	10, 91	10, 90	10, 85	10, 81	10, 58	10, 49	10, 28	10, 06	9, 88	9, 64	9, 30	9, 06	8, 90
	ε''	0, 02	0, 05	0, 11	0, 21	0, 39	0, 56	0, 83	0, 95	1, 13	1, 24	1, 33	1, 42	1, 46	1, 43	1, 39
+ 13	ε'	10, 85	10, 84	10, 83	10, 80	10, 72	10, 68	10, 40	10, 26	10, 01	9, 78	9, 56	9, 32	9, 05	8, 80	8, 66
	ε''	0, 04	0, 07	0, 15	0, 26	0, 48	0, 66	0, 94	1, 05	1, 20	1, 30	1, 35	1, 41	1, 40	1, 34	1, 27
+ 7, 5	ε'	10, 88	10, 87	10, 83	10, 79	10, 70	10, 60	10, 24	10, 11	9, 81	9, 56	9, 39	9, 15	8, 85	8, 67	8, 53
	ε''	0, 05	0, 09	0, 18	0, 33	0, 57	0, 79	1, 07	1, 16	1, 29	1, 36	1, 38	1, 39	1, 34	1, 27	1, 17
+ 3	ε'	10, 95	10, 93	10, 87	10, 82	10, 70	10, 60	10, 19	10, 02	9, 70	9, 43	9, 23	9, 01	8, 75	8, 54	8, 43
	ε''	0, 07	0, 11	0, 22	0, 38	0, 65	0, 88	1, 15	1, 23	1, 34	1, 37	1, 38	1, 37	1, 28	1, 18	1, 09
0	ε'	10, 94	10, 92	10, 89	10, 81	10, 67	10, 55	10, 10	9, 90	9, 58	9, 31	9, 11	8, 98	8, 66	8, 49	8, 38
	ε''	0, 08	0, 13	0, 25	0, 42	0, 70	0, 95	1, 20	1, 28	1, 36	1, 38	1, 36	1, 49	1, 23	1, 13	1, 04
- 4, 5	ε'	11, 00	10, 97	10, 90	10, 82	10, 64	10, 48	9, 93	9, 74	9, 39	9, 14	8, 94	8, 76	8, 54	8, 40	8, 31
	ε''	0, 10	0, 16	0, 29	0, 48	0, 80	1, 06	1, 29	1, 34	1, 39	1, 38	1, 33	1, 28	1, 14	1, 03	0, 93
- 10	ε'	11, 13	11, 08	10, 98	10, 87	10, 66	10, 45	9, 83	9, 62	9, 25	9, 01	8, 83	8, 66	8, 47	8, 37	8, 31
	ε''	0. 13	0, 19	0, 35	0, 58	0, 93	1, 20	1, 39	1, 41	1, 41	1, 36	1, 28	1, 20	1. 21	0, 93	0, 82

TABLEAU V - b EMULSION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE Na Cl de formalité $f = 10^{-3}$

t° C	ν en KHz	10	20	50	100	200	300	500	600	800	1 000	1200	1500	2 000	2 500	3 000
+ 19	ε'	11, 12	11, 11	11, 105	11, 085	11, 045	11, 00	10, 755	10, 65	10, 44	10, 21	10, 03	9, 79	9, 44	9, 18	9, 02
	ε''	0, 03	0, 07	0, 13	0, 25	0, 41	0, 59	0, 86	1, 01	1, 16	1, 29	1, 39	1, 48	1, 51	1, 48	1, 44
+ 13	ε'	11, 19	11, 20	11, 17	11, 13	11, 05	11, 01	10, 68	10, 54	10, 29	10, 03	9, 82	9, 56	9, 25	9, 00	8, 85
	ε''	0, 05	0, 08	0, 17	0, 29	0, 51	0, 71	1, 00	1, 11	1, 27	1, 37	1, 43	1, 48	1, 48	1, 42	1, 37
+ 7, 5	ε'	11, 31	11, 29	11, 25	11, 18	11, 09	10, 99	10, 63	10, 46	10, 14	9, 87	9, 66	9, 41	9, 10	8, 89	8, 79
	ε''	0, 07	0, 11	0, 21	0, 36	0, 61	0, 84	1, 13	1, 23	1, 36	1, 45	1, 46	1, 47	1, 41	1, 33	1, 23
+ 3	ε'	11, 43	11, 42	11, 35	11, 29	11, 16	11, 03	10, 60	10, 41	10, 03	9, 77	9, 56	9, 33	9, 04	8, 83	8, 71
	ε''	0, 08	0, 13	0, 25	0, 42	0, 70	0, 94	1, 23	1, 32	1, 43	1, 47	1, 47	1, 46	1, 37	1, 26	1, 17
0	ε'	11, 47	11, 47	11, 41	11, 33	11, 17	11, 03	10, 55	10, 34	9, 98	9, 70	9, 49	9, 34	8, 96	8, 80	8, 70
	ε''	0, 09	0, 15	0, 27	0, 46	0, 76	1, 02	1, 30	1, 38	1, 47	1, 50	1, 46	1, 62	1, 33	1, 20	1, 09
- 4, 5	ε'	11, 59	11, 58	11, 49	11, 39	11, 19	11, 03	10, 43	10, 20	9, 83	9, 55	9, 34	9, 14	8, 87	8, 75	8, 66
	ε''	0, 12	0, 18	0, 33	0, 54	0, 88	1, 15	1, 40	1, 46	1, 50	1, 50	1, 45	1, 37	1, 38	1, 12	1, 01
- 10	ε'	11, 81	11, 76	11, 65	11, 53	11, 28	11, 04	10, 35	10, 11	9, 72	9, 44	9, 24	9, 04	8, 85	8, 74	8, 69
	ε''	0, 15	0, 22	0, 39	0, 64	1, 05	1, 33	1, 53	1, 55	1, 55	1, 49	1, 42	1, 38	1, 17	1, 04	0, 90

TABLEAU V - c EMULSION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE KCl de formalité $f = 10^{-3}$

t° C	ν en KHz	10	20	50	100	200	300	500	600	800	1 000	1200	1 500	2 000	2 500	3 000
+ 7, 5	ε'	11, 24	11, 25	11, 19	11, 14	11, 06	10, 96	10, 63	10, 47	10, 17	9, 91	9, 69	9, 44	9, 14	8, 90	8, 81
	ε''	0, 06	0, 10	0, 20	0, 34	0, 59	0, 80	1, 11	1, 20	1, 33	1, 41	1, 44	1, 46	1, 41	1, 35	1, 28
+ 3	ε'	11, 41	11, 39	11, 32	11, 26	11, 14	11, 03	10, 62	10, 42	10, 10	9, 80	9, 59	9, 36	9, 07	8, 86	8, 74
	ε''	0, 08	0, 13	0, 24	0, 40	0, 67	0, 92	1, 20	1, 30	1, 42	1, 46	1, 47	1, 47	1, 39	1, 30	1, 21
0	ε'	11, 46	11, 45	11, 39	11, 32	11, 17	11, 05	10, 57	10, 37	10, 03	9, 73	9, 51	9, 35	9, 01	8, 84	8, 73
	ε''	0, 08	0, 14	0, 27	0, 44	0, 74	0, 99	1, 27	1, 35	1, 45	1, 48	1, 46	1, 59	1, 35	1, 23	1, 13
- 4, 5	ε'	11, 55	11, 53	11, 45	11, 39	11, 18	11, 03	10, 45	10, 23	9, 87	9, 59	9, 37	9, 15	8, 90	8, 78	8, 68
	ε''	0, 11	0, 17	0, 31	0, 51	0, 84	1, 10	1, 37	1, 43	1, 50	1, 50	1, 46	1, 43	1, 40	1, 17	1, 05
- 10	ε'	11, 77	11, 72	11, 61	11, 49	11, 28	11, 05	10, 38	10, 16	9, 76	9, 47	9, 27	9, 09	8, 90	8, 78	8, 72
	ε''	0, 13	0, 21	0, 37	0, 61	0, 99	1, 28	1, 50	1, 53	1, 53	1, 51	1, 44	1, 33	1, 18	1, 09	0, 93

TABLEAU V - d EMULSION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE Rb Cl de formalité $f = 10^{-3}$

t°C	ν en KHz	10	20	50	100	200	300	500	600	800	1 000	1 200	1 500	2 000	2 500	3 000
+ 19	ε'	11,30	11,30	11,29	11,29	11,25	11,21	11,00	10,93	10,76	10,56	10,39	10,17	9,80	9,55	9,34
	ε''	0,03	0,05	0,11	0,20	0,36	0,52	0,77	0,87	1,06	1,21	1,32	1,44	1,56	1,58	1,54
+ 13	ε'	11,30	11,30	11,28	11,25	11,18	11,14	10,89	10,77	10,56	10,34	10,14	9,88	9,58	9,31	9,12
	ε''	0,04	0,07	0,14	0,24	0,44	0,61	0,89	1,00	1,17	1,30	1,39	1,48	1,52	1,50	1,45
+ 7,5	ε'	11,36	11,37	11,32	11,28	11,21	11,12	10,84	10,21	10,41	10,17	9,94	9,72	9,38	9,14	8,99
	ε''	0,06	0,10	0,18	0,31	0,53	0,73	1,01	1,24	1,28	1,38	1,45	1,49	1,49	1,43	1,35
+ 3	ε'	11,49	11,48	11,42	11,37	11,26	11,16	10,81	10,66	10,36	10,06	9,84	9,60	9,28	9,07	8,91
	ε''	0,07	0,12	0,21	0,36	0,60	0,82	1,11	1,22	1,36	1,45	1,48	1,50	1,46	1,37	1,29
0	ε'	11,50	11,49	11,45	11,39	11,26	11,16	10,77	10,59	10,26	9,98	9,75	9,60	9,20	8,99	8,86
	ε''	0,08	0,13	0,24	0,39	0,66	1,09	1,18	1,28	1,40	1,46	1,48	1,62	1,41	1,31	1,22
- 4,5	ε'	11,51	11,50	11,42	11,36	11,21	11,08	10,61	10,41	10,07	9,80	9,56	9,33	9,05	8,90	8,77
	ε''	0,10	0,15	0,27	0,44	0,73	0,98	1,26	1,34	1,43	1,45	1,45	1,43	1,32	1,20	1,11
- 10	ε'	11,71	11,66	11,56	11,48	11,29	11,11	10,55	10,32	9,94	9,66	9,43	9,22	8,99	8,86	8,75
	ε''	0,13	0,19	0,32	0,53	0,86	1,12	1,39	1,45	1,50	1,49	1,43	1,37	1,23	1,10	0,98

TABLEAU V - e EMULSION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE Cs Cl de formalité $f = 10^{-3}$

t° C	ν en KHz	10	20	50	100	200	300	500	600	800	1 000	1 200	1 500	2 000	2 500	3 000
+ 19	ε'	10, 93	10, 91	10, 92	10, 91	10, 86	10, 85	10, 64	10, 57	10, 39	10, 20	10, 04	9, 82	9, 50	9, 27	9, 07
	ε''	0, 03	0, 05	0, 10	0, 20	0, 34	0, 49	0, 74	0, 85	1, 03	1, 16	1, 25	1, 37	1, 44	1, 46	1, 43
+ 13	ε'	10, 94	10, 94	10, 93	10, 90	10, 83	10, 79	10, 57	10, 45	10, 23	10, 03	9, 84	9, 58	9, 30	9, 05	8, 89
	ε''	0, 03	0, 07	0, 14	0, 24	0, 42	0, 59	0, 86	0, 95	1, 13	1, 25	1, 30	1, 39	1, 43	1, 40	1, 35
+ 7, 5	ε'	11, 05	11, 06	11, 01	10, 97	10, 89	10, 82	10, 52	10, 41	10, 14	9, 90	9, 72	9, 46	9, 15	8, 95	8, 80
	ε''	0, 05	0, 09	0, 18	0, 30	0, 52	0, 72	0, 98	1, 09	1, 23	1, 33	1, 37	1, 43	1, 40	1, 34	1, 27
+ 3	ε'	11, 18	11, 17	11, 12	11, 06	10, 97	10, 87	10, 53	10, 38	10, 07	9, 81	9, 60	9, 36	9, 08	8, 85	8, 73
	ε''	0, 07	0, 11	0, 21	0, 36	0, 60	0, 82	1, 09	1, 18	1, 31	1, 37	1, 40	1, 43	1, 37	1, 18	1, 21
0	ε'	11, 21	11, 20	11, 17	11, 10	10, 98	10, 88	10, 49	10, 31	10, 00	9, 73	9, 51	9, 36	9, 01	8, 80	8, 70
	ε''	0, 08	0, 13	0, 23	0, 39	0, 66	0, 87	1, 15	1, 24	1, 35	1, 41	1, 40	1, 56	1, 33	1, 23	1, 14
- 4, 5	ε'	11, 31	11, 29	11, 23	11, 15	10, 99	10, 87	10, 39	10, 18	9, 85	9, 59	9, 35	9, 15	8, 90	8, 76	8, 64
	ε''	0, 10	0, 15	0, 28	0, 45	0, 75	0, 99	1, 25	1, 33	1, 40	1, 42	1, 40	1, 36	1, 25	1, 23	1, 03
- 10	ε'	11, 51	11, 47	11, 37	11, 27	11, 09	10, 90	10, 33	10, 11	9, 74	9, 48	9, 27	9, 07	8, 85	8, 73	8, 65
	ε''	0, 13	0, 19	0, 33	0, 54	0, 88	1, 14	1, 38	1, 42	1, 47	1, 43	1, 37	1, 31	1, 17	1, 04	0, 93

TABLEAU VI — EMULSIONS DE SOLUTIONS AQUEUSES DE NaCl de même fraction volumique $\Phi = 0,37$

Phase dispersée		$f = 10^{-3}$			$f = 2.10^{-3}$			$f = 10^{-3}$		
ν en KHz	t° C	+ 10	0	- 4,5	+ 10	0	- 4,5	+ 10	0	- 4,5
50	ε'	10,02	10,25	10,30	9,73	9,83	9,79	9,67	9,73	9,70
	ε''	0,17	0,23	0,17	0,23	0,14	0,25	0,28	0,10	0,11
100	ε'	9,97	10,17	10,21	9,68	9,72	9,71	9,64	9,65	9,65
	ε''	0,28	0,37	0,44	0,25	0,36	0,41	0,10	0,14	0,15
200	ε'	9,90	10,05	10,06	9,62	9,61	9,58	9,60	9,60	9,61
	ε''	0,49	0,61	0,72	0,43	0,56	0,66	0,14	0,18	0,20
300	ε'	9,81	9,93	9,90	9,56	9,51	9,44	9,58	9,57	9,57
	ε''	0,66	0,80	0,94	0,59	0,75	0,84	0,18	0,22	0,24
500	ε'	9,55	9,57	9,45	9,34	9,20	9,07	9,57	9,56	9,54
	ε''	0,91	1,09	1,18	0,82	1,00	1,05	0,23	0,28	0,31
700	ε'	9,31	9,25	9,09	9,12	8,90	8,76	9,55	9,51	9,49
	ε''	1,07	1,20	1,28	0,98	1,10	1,11	0,28	0,37	0,37
1 000	ε'	8 98	8,86	8,71	8,80	8,55	8,42	9,50	9,45	9,42
	ε''	1,20	1,28	1,24	1,16	1,16	1,12	0,33	0,42	0,46
2 000	ε'	8,32	8,26	8,17	8,17	8,02	7,95	9,41	9,29	9,28
	ε''	1,21	1,14	1,04	1,18	1,02	0,89	0,56	0,65	0,71
3 000	ε'	7,99	8,00	7,94	7,90	7,80	7,62	9,27	8,95	9,08
	ε''	1,06	0,93	0,83	0,96	0,92	0 71	1,07	0,83	0,90

TABLEAU VII — EMULSIONS D'EAU DANS LA LANOLINE.
(Etude en hyperfréquences)

Φ	ν en MHz	2 050	2 340	2 720	3 280	6 200	7 070	8 150	9 455	12 000			
0, 095	ε'	3, 70	3, 10	3, 13	3, 08	3, 08	3, 05	3, 10	3, 05	3, 10			
	ε''	0, 09	0, 09	0, 09	0, 10	0, 09	0, 10	0, 11	0, 11	0, 12			
Φ	ν en MHz	650	960	1 950	2 220	2 500	3 160	5 950	6 700	7 900	9 200	9 455	12 000
0, 136	ε'	3, 62	3, 60	3, 58	3, 56	3, 51	3, 51	3, 50	3, 45	3, 55	3, 48	3, 44	3, 40
	ε''	0, 10	0, 11	0, 11	0, 12	0, 12	0, 12	0, 12	0, 12	0, 12	0, 14	0, 14	0, 14
Φ	ν en MHz	1 820	2 120	2 480	2 960	5 350	6 400	7 400	8 950	9 455	12 000		
0, 173	ε'	4, 19	4, 14	4, 19	4 18	4, 13	4, 07	4, 13	4, 12	4, 10	3, 90		
	ε''	0, 12	0, 12	0, 13	0, 15	0, 16	0, 17	0, 20	0, 21	0, 20	0, 22		
Φ	ν en MHz	680	880	1 750	1 990	2 330	2 750	5 260	6 000	7 000	8 450	9 455	12 000
0, 208	ε'	4, 64	4, 63	4, 62	4, 60	4, 64	4, 63	4, 52	4, 58	4, 60	4, 57	4, 55	4, 60
	ε''	0, 13	0, 11	0, 14	0, 15	0, 17	0, 19	0, 20	0, 21	0, 23	0, 25	0, 25	0, 30
Φ	ν en MHz	1 630	1 920	2 240	2 680	5 000	6 000	6 750	8 100	9 455	12 000		
0, 240	ε'	5, 18	5, 12	5, 13	5, 11	5, 11	5, 09	5, 09	4, 99	4, 95	4, 99		
	ε''	0, 15	0, 18	0, 18	0, 20	0, 23	0, 24	0, 27	0, 30	0, 31	0, 40		
Φ	ν en MHz	630	1 020	1 810	2 110	2 540	4 900	5 550	6 450	7 800	9 455	12 000	
0, 269	ε'	5, 80	5, 75	5, 62	6, 65	5, 62	5, 60	5, 60	5, 51	5, 39	5, 50	5, 35	
	ε''	0, 17	0, 17	0, 19	0, 21	0, 22	0, 27	0, 29	0, 31	0, 34	0, 38	0, 47	

TABLEAU VIII EMULSIONS DE SOLUTIONS AQUEUSES DE KCl

Formalité 0, 1	Φ	ν en MHz	1 990	2 270	2 620	3 160	6 000	6 810	7 960	9 150		
	0, 136	ε'	3, 52	3, 50	3, 53	3, 50	3, 48	3, 45	3, 46	3, 43		
		ε''	0, 11	0, 11	0, 11	0, 12	0, 12	0, 12	0, 13	0, 14		
	Φ	ν en MHz	1 750	1 990	2 330	2 780	5 260	6 000	7 000	8 450		
	0, 208	ε'	4, 55	4, 56	4, 63	4, 56	4, 50	4, 47	4, 55	4, 42		
		ε''	0, 20	0, 18	0, 20	0, 18	0, 20	0, 20	0, 24	0, 25		
	Φ	ν en MHz	620	1 060	1 790	2 100	2 540	4 740	5 450	6 330	7 770	8 030
	0, 269	ε'	5, 70	5, 60	5, 39	5, 35	5, 34	5, 29	5, 28	5, 28	5, 28	5, 26
		ε''	0, 52	0, 36	0, 26	0, 24	0, 25	0, 32	0, 28	0, 32	0, 37	0, 36
Formalité 0, 2	Φ	ν en MHz	660	1 000	1 990	2 270	2 630	3 160	6 000	6 900	7 980	9 150
	0, 136	ε'	3, 62	3, 64	3, 52	3, 51	3, 52	3, 49	3, 44	3, 48	3, 45	3, 41
		ε''	0, 19	0, 22	0, 12	0, 12	0, 12	0, 12	0, 12	0, 13	0, 14	0, 14
	Φ	ν en MHz	670	1 080	1 750	1 990	2 330	2 780	5 260	6 000	8 000	8 450
	0, 208	ε'	4, 68	4, 70	4, 62	4, 58	4, 61	4, 58	4, 58	4, 53	4, 55	4, 50
		ε''	0, 37	0, 38	0, 25	0, 25	0, 24	0, 23	0, 23	0, 24	0, 26	0, 28
	Φ	ν en MHz	620	1 060	1 830	2 150	2 580	4 880	5 580	6 520	7 850	8 170
	0, 269	ε'	5, 99	5, 78	5, 52	5, 51	5, 51	5, 49	5, 45	5, 42	5, 41	5, 39
		ε''	0, 68	0, 58	0, 32	0, 31	0, 32	0, 36	0, 35	0, 33	0, 38	0, 40
Formalité 0, 3	Φ	ν en MHz	620	1 060	1 830	2 150	2 580	4 880	5 580	6 520	7 850	8 170
	0, 269	ε'	6, 12	5, 82	5, 67	5, 62	5, 56	5, 49	5, 52	5, 50	5, 43	5, 42
		ε''	0, 72	0, 58	0, 43	0, 43	0, 40	0, 37	0, 39	0, 40	0, 40	0, 40

TABLEAU VIII (Suite)

Formalité 0, 5	Φ	ν en MHz	660	1 880	1 990	2 270	2 620	3 160	6 000	6 810	7 960	9 150
	0, 136	ε'	3, 68	3, 65	3, 56	3, 54	3, 54	3, 50	3, 46	3, 45	3, 45	3, 45
		ε''	0, 16	0, 19	0, 18	0, 16	0, 16	0, 15	0, 14	0, 14	0, 14	0, 15
	Φ	ν en MHz	660	1 040	2 000	2 330	2 790	5 280	6 000	7 000	8 450	8 800
	0, 208	ε'	4, 87	4, 84	4, 66	4, 67	4, 58	4, 50	4, 51	4, 50	4, 48	4, 45
		ε''	0, 37	0, 42	0, 33	0, 32	0, 30	0, 26	0, 28	0, 26	0, 28	0, 25
	Φ	ν en MHz	620	1 060	1 790	2 110	2 560	4 750	5 460	6 340	7 670	7 960
	0, 269	ε'	6, 35	5, 91	5, 66	5, 63	5, 60	5, 43	5, 40	5, 38	5, 36	5, 39
		ε''	0, 86	0, 64	0, 55	0, 53	0, 51	0, 41	0, 44	0, 41	0, 43	0, 43
Formalité 1	Φ	ν en MHz	660	1 000	1 980	2 260	2 610	3 150	5 980	6 810	7 950	9 150
	0, 136	ε'	3, 36	3, 69	3, 68	3, 67	3, 69	3, 61	3, 60	3, 52	3, 54	3, 50
		ε''	0, 14	0, 20	0, 20	0, 20	0, 21	0, 19	0, 18	0, 17	0, 18	0, 18
	Φ	ν en MHz	660	1 080	2 000	2 320	2 790	5 260	6 000	6 900	8 460	8 800
	0, 208	ε'	4, 90	4, 95	4, 74	4 76	4, 61	4, 60	4, 43	4, 56	4, 49	4, 52
		ε''	0, 34	0, 38	0, 38	0, 36	0, 35	0, 33	0, 33	0, 32	0, 31	0, 32
	Φ	ν en MHz	610	1 050	1 750	2 080	2 520	4 730	5 450	6 300	7 640	8 080
	0, 269	ε'	6, 60	6, 26	6, 00	5, 92	5, 78	5, 71	5, 61	5, 53	5, 48	5, 50
		ε''	0, 68	0, 68	0, 66	0, 61	0, 58	0, 57	0, 56	0, 51	0, 50	0, 51
Formalité 1, 5	Φ	ν en MHz	1 980	2 290	2 750	5 260	6 000	6 990	8 480	8 800		
	0, 208	ε'	4, 89	4, 93	4, 88	4, 71	4, 60	4, 62	4, 60	4, 60		
		ε''	0, 37	0, 40	0, 40	0, 40	0, 37	0, 38	0, 39	0, 39		
	Φ	ν en MHz	600	1 020	1 750	2 080	2 520	4 730	5 450	6 300	7 640	
	0, 269	ε'	6, 68	6, 55	6, 18	6, 12	5, 88	5, 74	5, 64	5, 66	5, 55	
		ε''	0, 50	0, 57	0, 57	0, 61	0, 58	0, 60	0, 63	0, 61	0, 58	

TABLEAU VIII (Fin)

Formalité 2	Φ	ν en MHz	640	900	1 980	2 260	2 610	3 140	5 960	6 800	7 950	9 150
	0, 136	ε'	3, 60	3, 73	3, 63	3, 39	3, 62	3, 56	3, 50	3, 47	3, 50	3, 50
		ε''	0, 15	0, 14	0, 15	0, 15	0, 16	0, 16	0, 17	0, 18	0, 18	0, 18
	Φ	ν en MHz	660	860	1 990	2 300	2 770	5 240	6 000	6 980	8 460	8 800
	0, 208	ε'	5, 19	5, 16	4, 86	4, 90	4, 79	4, 60	4, 57	4, 58	4, 49	4, 50
		ε''	0, 32	0, 25	0, 32	0, 34	0, 36	0, 37	0, 38	0, 38	0, 41	0, 40
	Φ	ν en MHz	600	1 030	1 750	2 080	2 520	4 730	5 450	6 290	7 760	7 870
	0, 269	ε'	6, 88	6, 41	6, 30	6, 14	6, 05	5, 80	5, 72	5, 71	5, 57	5, 63
		ε''	0, 46	0, 42	0, 56	0, 57	0, 61	0, 65	0, 65	0, 64	0, 65	0, 67
Formalité 3	Φ	ν en MHz	660	1 000	2 000	2 250	2 600	3 140	5 940	6 800	7 940	9 000
	0, 136	ε'	3, 82	3, 74	3, 66	3, 70	3, 71	3, 67	3, 51	3, 58	3, 59	3, 57
		ε''	0, 16	0, 14	0, 14	0, 15	0, 16	0, 16	0, 18	0, 20	0, 21	0, 21
	Φ	ν en MHz	600	1 100	1 980	2 280	2 760	5 230	6 000	6 980	8 450	8 800
	0, 208	ε'	5, 30	4, 99	4, 95	4, 89	4, 84	4, 69	4, 67	4, 65	4, 60	4, 58
		ε''	0, 20	0, 25	0, 29	0, 28	0, 31	0, 36	0, 40	0, 36	0, 41	0, 41
	Φ	ν en MHz	590	1 050	2 060	2 500	4 720	5 540	6 280	7 700	7 940	8 990
	0, 269	ε'	6, 70	6, 56	6, 41	6, 23	6, 03	5, 89	5, 95	5, 71	5, 87	5, 76
		ε''	0, 25	0, 41	0, 52	0, 52	0, 69	0, 68	0, 73	0, 70	0, 75	0, 72
Formalité 3, 5	Φ	ν en MHz	1 980	2 280	2 750	5 220	5 990	6 970	8 430	8 780		
	0, 208	ε'	4, 88	4, 89	4, 87	4, 65	4, 62	4, 69	4, 62	4, 64		
		ε''	0, 25	0, 26	0, 29	0, 34	0, 38	0, 42	0, 41	0, 41		

TABLEAU IX

EMULSIONS DE SOLUTIONS AQUEUSES DE KCl
de fraction volumique $\Phi = 0,27$.
(Etude en basses fréquences)

ν en KHz	f	0,1	0,3	0,5	1	2	3
1	ε'	7,65	7,55	7,53	7,21	7,12	7,39
	ε''	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
10	ε'	7,67	7,58	7,55	7,23	7,18	7,39
	ε''	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
50	ε'	7,64	7,55	7,52	7,21	7,18	7,37
	ε''	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
100	ε'	7,62	7,53	7,51	7,20	7,18	7,36
	ε''	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03
200	ε'	7,60	7,51	7,49	7,18	7,17	7,34
	ε''	0,09	0,08	0,06	0,06	0,05	0,05
500	ε'	7,58	7,50	7,48	7,16	7,16	7,35
	ε''	0,11	0,09	0,08	0,08	0,07	0,09
700	ε'	7,56	7,47	7,46	7,14	7,15	7,34
	ε''	0,13	0,11	0,09	0,09	0,08	0,10
1 000	ε'	7,53	7,45	7,43	7,11	7,13	7,32
	ε''	0,15	0,13	0,10	0,10	0,10	0,12
2 000	ε'	7,51	7,41	7,41	7,90	7,17	7,29
	ε''	0,20	0,13	0,13	0,13	0,12	0,13
3 000	ε'	7,47	7,40	7,40	7,09	7,17	7,27
	ε''	0,23	0,17	0,16	0,15	0,14	0,15

C O N C L U S I O N S

CONCLUSIONS

L'analyse que nous venons d'effectuer montre que, si l'on peut tirer assez facilement certaines conclusions d'une étude théorique de la formule de T. HANAI aux extrêmités du domaine de relaxation, ou pour des émulsions de faible fraction volumique en phase dispersée, il faut recourir dans le cas général à une analyse numérique pour obtenir des informations complètes sur le comportement diélectrique des émulsions.

Nous avons pu ainsi préciser et analyser les divers mécanismes de relaxation que peuvent présenter les émulsions.

Un cas simple, mais particulièrement intéressant compte tenu des travaux effectués au Laboratoire, est celui où la phase dispersée présente uniquement une absorption par conduction. C'est, par exemple, le cas des émulsions d'eau ou de solutions salines aqueuses en basses fréquences.

Nous avons montré que la relaxation de l'émulsion présente tous les caractères d'une absorption dipolaire DEBYE. De plus, l'étude de cette relaxation en fonction de la température permet de déterminer l'énergie d'activation de conductivité de la phase dispersée. L'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est tout-à-fait satisfaisant. L'intérêt de ces résultats apparaît aussitôt si l'on a affaire à des phases liquides dispersées métastables.

Un cas également simple est celui où la phase dispersée présente uniquement une absorption dipolaire DEBYE. (Cas des émulsions d'eau en hyperfréquences). La relaxation présentée a tous les caractères d'une absorption dipolaire DEBYE, et son étude à différentes températures fournit l'énergie d'activation de relaxation de la phase dispersée. La confrontation entre les résultats théoriques et expérimentaux n'a pu être toutefois aussi complète que dans le cas précédent, l'étude expérimentale des émulsions en hyperfréquences se heurtant à de nombreuses difficultés.

Beaucoup plus complexe est le cas où la phase dispersée présente à la fois une absorption par conduction et une absorption dipolaire DEBYE. Lorsque les deux domaines d'absorption sont disjoints, on est ramené à l'un et à l'autre des deux cas précédents. Lorsque les deux domaines d'absorption se

recouvrent, les phénomènes peuvent être très complexes. Nous nous sommes bornés à considérer quelques cas remarquables dans l'espoir de pouvoir utiliser les résultats de cette analyse pour interpréter certains résultats expérimentaux concernant les émulsions de glace obtenues par rupture de surfusion d'émulsions d'eau. En réalité, la complexité des phénomènes est telle que notre analyse ne constitue qu'un point de départ d'une étude plus approfondie.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré dans le présent travail que l'on peut interpréter de façon satisfaisante le comportement diélectrique des émulsions à phase aqueuse liquide dispersée, connaissant les propriétés diélectriques de cette dernière.

Par contre, il est infiniment moins facile de déduire les propriétés diélectriques de la phase dispersée de celles des émulsions. Toutefois, l'étude de la relaxation présentée par une émulsion en fonction de la température permet de remonter, dans certains cas, à l'énergie d'activation de conductivité ou d'absorption dipolaire DEBYE de la phase dispersée.

L'obtention aisée de phases liquides métastables à l'état d'émulsions confère une grande importance pratique à ce résultat, puisqu'il suffit d'étudier la relaxation présentée par ces émulsions à différentes températures pour obtenir des informations sur les niveaux d'énergie dans les phases liquides métastables. Une étude systématique a été entreprise dans ce sens au Laboratoire tant en basses fréquences qu'en hyperfréquences, sur des émulsions d'eau ordinaire, d'eau lourde, et de diverses solutions salines métastables.

Cette étude a déjà fourni des résultats intéressants et prometteurs (J. LACHAISE 1968 ; MM. CLAUSSE et J. LACHAISE 1968 ; A. FARRANDO 1968 ; J. LECHENAUD 1968 ; J. REESS 1968 ; J.P. LE PETIT 1968).

Par ailleurs, l'extension du présent travail au cas d'émulsions à phase solide dispersée revêt également un grand intérêt. En effet, les émulsions à phase liquide métastable fournissent par rupture de surfusion ou de sursaturation des dispersions de cristaux formés par voie irréversible. Une étude systématique des émulsions de glace formée par voie irréversible a été entreprise au Laboratoire. L'expérience montre que les propriétés diélectriques de ces émulsions évoluent dans le temps (C. LAFARGUE et L. BABIN 1963) et l'étude cinétique de cette évolution s'est révélée pleine d'intérêt (G. EVRARD 1967 - 1968 - 1971). Les propriétés des émulsions de glace lourde et de glace dopée ont été également étudiées (F. OBADIA-MINAULT 1968 ; C. BONED 1968 ; H. SAINT-GUIRONS 1968) de même que les propriétés diélectriques de la glace macroscopique formée par voie irréversible (A. BARBIER 1968 - 1971 ;

C. BONED 1971 ; J.P. LE PETIT 1971). L'étude théorique que nous avons ébauchée dans le présent travail a permis d'interpréter certains des résultats expérimentaux obtenus. Mais en raison de la complexité des phénomènes, elle doit être poursuivie et approfondie.

Ainsi, quelles que soient ses insuffisances, ce travail a permis de dégager un certain nombre d'idées générales et constitue un guide pour une étude plus approfondie des propriétés diélectriques des émulsions.

B I B L I O G R A P H I E

BIBLIOGRAPHIE

1) ALTSHULLER A.P. — The shapes of particles from dielectric constant studies of suspensions. J. Phys. Chem. 58 (1954) 544.

2) AUTY R.P. COLE R.H. — Dielectric Properties of Ice and Solid D_2O. J. Chem. Phys. 20 . 8 (1952) 1309

3) BABIN L. — Rupture d'états métastables en phase liquide sous de très faibles volumes. C. R. Acad. Sci. 256 (1963) 3609

4) BABIN L. — Contribution à l'étude de la surfusion des solutions salines aqueuses. Thèse de Doctorat d'Etat - BORDEAUX - (1966)

5) BARBIER A. — Propriétés diélectriques de la glace obtenue à partir d'un très faible taux d'irréversibilité. Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables ; PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639 .

6) BARRIOL J. — Les moments dipolaires. Gauthier-Villars (1957)

7) BECHER P. — Emulsions : Theory and Practice. Reinhold Publishing Co. NEW YORK (1965) Second Edition.

8) BEEK L.K.H. van — The MAXWELL-WAGNER-SILLARS effect describing apparent dielectric loss in inhomogeneous media. Physica 26 (1960) 66

9) BEEK L.K.H. van — A dielectric study of MAXWELL-WAGNER effects in model systems. Proc. Colloq. Ampère 11 (1962) 229.

10) BEEK L.K.H. van
BOOY J.
LOOYENGA H.
Dielectric loss in heterogeneous model systems.
Appli. Sci. Res. B12 (1965) 57 .

11) BEEK L.K.H. van
Dielectric behaviour and heterogeneous systems.
"Progress in dielectrics" 7 (1967) 69.
Heywood and Co Ltd. LONDON.

12) BERGER E.
CLAUSSE M.
Anomalies du comportement diélectrique de la glace au-dessous de -35°C.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

13) BONDI A.
PENTHER C.J.
Some electrical properties of colloïdal suspensions in oils.
J. Phys. Chem. 57 (1953) 72

14) BONED C.
Suite quantifiée des seuils de congélation de l'eau surfondue.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

15) BONED C.
Propriétés diélectriques des émulsions de glace en fonction de la température entre -140°C et 0°C .
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

16) BOTTCHER C.J.F.
The dielectric constant of crystalline powders.
R.C.G. Trav. Chim. V. 64 (1945) 47 .

17) BOTTCHER C.J.F.
Theory of electric polarisation.
Elsevier Publ. Co. AMSTERDAM (1952)

18) BRUGGEMAN D.A.G.
Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogen Substanzen.
Ann. der Phys. 636 (1935) 5

19) CHAPMAN I.D.
The effect of temperature on dielectric properties of water-in-oil emulsions.
J. Phys. Chem. U.S.A. 72 I. (1968) 33

20) CLAUSSE M.
Contribution à l'étude du comportement des émulsions d'eau dans la bande 0-1 MHz.
D.E.S. Sciences Physiques BORDEAUX-PAU (1967)

21) CLAUSSE M.
Analyse critique des lois de mélange susceptibles de représenter le comportement diélectrique des émulsions à phase aqueuse dispersée.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

22) CLAUSSE M.
LACHAISE J.
Etude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses surfondues.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

23) CLAUSSE M.
EVRARD G.
Généralités sur les propriétés diélectriques des émulsions de glace.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

24) COELHO R.
Diélectriques et isolants.
Ecole Supérieure d'Electricité (1965)

25) COLE K.S.
Electric impedance of suspensions of spheres.
J. Gen. Physiol. 12 (1928) 29

26) COLE R.H.
Theories of dielectric polarisation and relaxation
"Progress in dielectrics" 3 (1961) 47
Heywood and Co. Ltd. LONDON

27) CORKUM R.W.
Isotropic artificial dielectrics.
Proc. of the I.R.E. (N.Y) 40 (1952) 574

28) DANIEL V.V.
Dielectric relaxation.
Academic Press LONDON (1967)

29) DANSAS P.
SIXOU P.
Elimination des phénomènes aux électrodes dans l'étude de spectres hertziens d'absorption de diélectriques présentant une conductivité notable, par emploi de l'effet MAXWELL-WAGNER.
R.G.E. 76 (1967) 4

30) DEINEGA Yu. F.
DUMANSKII A. V.
KURILENKO O. D.
The dielectric properties of streaming emulsions of the "water-in-oil" type.
Kolloïd - Zhur. 15 (1953) 361

31) DE LA RUE R. F.
TOBIAS C. W.
The conductivity of dispersions.
J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 827

32) DRYDEN J. S.
MEAKINS R. J.
Examples of the MAXWELL-WAGNER type of dielectric absorption using wool-wax water mixtures.
Proc. Phys. Soc. 70 B (1957) 427

33) EL SABEH S. H. M.
HASTED J. B.
The dielectric constant of a liquid containing spherical particles.
Proc. Phys. Soc. 66 B (1953) 611

34) EVRARD G.
Evolution des propriétés diélectriques des émulsions de glace ; cinétique de l'évolution et spectre des énergies d'activation.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

35) EYRAUD L.
Dielectriques solides anisotropes et ferroélectricité.
GAUTHIER-VILLARS PARIS (1967)

36) FARRANDO A.
Contribution à l'étude de la permittivité complexe à 9.455 MHz d'émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses, en fonction de la concentration en sel et de la température.
Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX-PAU - (1968)

37) FARRANDO A.
LECHENAUD J.
REES J.
LE PETIT J. P.
Recherche d'une loi de mélange permettant de remonter dans la bande X des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses à celles de la phase liquide dispersée.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

38) FARRANDO A.
LE PETIT J. P.
Propriétés diélectriques des émulsions de solutions aqueuses de KCl surfondues et sursaturées, à 9 455 MHz..
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

39) FRADKINA E. M. — Paramètres électriques des systèmes dispersés. Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz. 20 (1950) 1011

40) FRADKINA E. M. — The effect of changes in the mobility of ions due to the action of electrophoretic and relaxation forces on the electrical parameters. Trudy Moskov Aviation Inst. 50 (1955) 208

41) FRADKINA E. M. KHMUMIN S. F. — Time dependance of the dielectric constant of emulsions. Kolloïd. Zhur. 18 (1956) 604

42) FRENKEL A. I. FRADKINA E. M. — Sur les paramètres électriques des systèmes dispersés. Kolloïd. Zhur. 10 (1948) 241

43) FRENKEL J. — Kinetic theory of liquids. Dover publications. NEW-YORK (1955)

44) FREYMANN R. SOUTIF M. — La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Dunod (1960)

45) FROLICH H. — Theory of dielectrics. OXFORD Clarendon Press (1949)

46) FUKUSHIMA T. ICHIMURA T. — Properties of crude oil emulsions.
I) Properties of water and dielectric constant. J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 56 (1953) 955
II) High frequency dielectric loss. J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 56 (1953) 956

47) FUKUSHIMA T. ICHIMURA T. — Physical properties of Japanese crude-oil emulsions. Bull. Japan. Petrol. Inst. 1 (1959) 3

48) GUILLIEN R. — Variation de la polarisation diélectrique avec la densité. Ann. de Phys. 11° Série 16 (1941) 205

49) HAMON B. V. — MAXWELL-WAGNER loss and absorption currents in dielectrics. Aust. J. Phys. 6 (1953) 304

50) HANAI T.
KOIZUMI N.
SUGANO T.
GOTOH R.
Dielectric properties of emulsions.
Kolloïd. Zeits : Diel. const. of o/w emulsions
167 (1959) 41
Elect. cond. of o/w emulsions : 171 (1960) 20
Diel. behaviour of w/o emulsions : 177 (1961) 57

51) HANAI T.
KOIZUMI N.
GOTOH R.
Dielectric constants of emulsions.
Bull. Inst. Chem. Res. KYOTO Univers. 40 (1962) 240

52) HANAI T.
Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarisation and its application to emulsions.
Kolloïd. Zeits 171 (1960) 23

53) HANAI T.
A remark on the theory of interfacial polarisation.
Kolloïd. Zeits 175 (1960) 61

54) HANAI T.
KOIZUMI N.
GOTOH R.
The dielectric behaviour of emulsions.
Symp. publ. division - Pergamon Press 91 (1963)

55) HARTING E.
Theories of dielectric losses.
Progress in Dielectrics 7 (1967) 1
Heywood and Co. Ltd. LONDON

56) HASTED J.B.
The dielectric properties of water.
Progress in Dielectrics 3 (1961) 101
Heywood and Co. Ltd. LONDON

57) HIPPEL A. (von)
Les diélectriques et leurs applications.
Dunod (1961)

58) HORNER J.L.
TRUTER E.V.
Emulsion reactions : the hydrolysis of wool-wax.
Nature 165 (1950) 771

59) JACCARD C.
Etude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace.
Helv. Phys. Acta 32.2 (1959) 81

60) JOHNSON G.A.
NEALE S.M.
Dielectric absorption in dispersed systems.
Nature 184 Suppl. n° 12 (1959) 898

61) KAYE R.C.
SEAGER H.
A new method for the determination of emulsion stability by dielectric constant measurement : a preliminary report.
J. Pharm. Pharmacol. 17 Suppl. (1965) 925

62) KHARALDY M.Z.
WILLIS JACKSON
The properties of artificial dielectrics comprising arrays of conducting elements.
Proc. Inst. Elect. Engrs. 100 - III (1953) 199

63) KHMUMIN S.F.
Dielectric constant of naphta emulsions.
Kolloïd. Zhur. 21 (1959) 731

64) KUBO M.
NAKAMURA S.
The dielectric constant of dispersions of spherical particules.
Bull. Chem. Soc. 26 (1953) 318 JAPON

65) KURILENKO O.D.
NATANSON E.M.
BARASHENKOV G.B.
Dielectric constants of metallic dispersions.
Trudy Teknol. Inst. Pishchevoi Prom. im. A.I. Mikoyana 15 (1955) 240

66) LACHAISE J.
Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses.
D.E.S. Sciences Physiques PAU (1968).

67) LACHAISE J.
CLAUSSE M.
Propriétés diélectriques des émulsions d'eau, d'eau lourde et de solutions salines aqueuses dans la bande de fréquences 0-3 MHz.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables PAU (1968) B.S.C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

68) LAFARGUE C.
BABIN L.
Propriétés diélectriques des émulsions à phase dispersée aqueuse.
Proc. of the XII th. Colloque Ampère BORDEAUX (1963) 374-9

69) LAFITTE J.
Contribution à l'étude des permittivités dans la bande des 3 000 MHz des mélanges de poudres diélectriques et conductrices.
Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX - (1965)

70) LAGOURETTE B.
JOUANICOU A.
EVRARD G.
Influence de la fraction massique sur les propriétés diélectriques des émulsions de glace.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

71) LANDAU L.
LIFCHITZ F.
Electrodynamique des milieux continus.
Editions Mir. MOSCOU (1969)

72) LEBRUN A.
Sur les contributions à la polarisation complexe des processus liés à la conductivité et des processus liés aux molécules polaires.
R.G.E. 74 n°11 (1965) 948

73) LEBRUN A.
Méthodes de mesure de la permittivité complexe des diélectriques du continu à l'infrarouge.
Inst. Radiotech. Faculté des Sciences LILLE (1967)

74) LECHENAUD J.
Contribution à l'étude de la permittivité complexe des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses aux fréquences de 600 à 12 000 MHz.
Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX-PAU (1968)

75) LECHENAUD J.
LACHAISE J.
LE PETIT J.P.
Spectre d'absorption des émulsions de solutions aqueuses de KCl.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

76) LEIBLER K.
Propriétés diélectriques des systèmes dispersés : diélectriques solides-conducteurs.
J. Chem. Phys. 56 (1959) 677

77) LE PETIT J.P.
Energie d'activation de relaxation de l'eau surfondue.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

78) LE PETIT J.P.
Propriétés diélectriques des émulsions de solutions aqueuses de chlorure alcalins sous saturés à 10 GHz.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

79) LEWIN L.
The electrical constants of a materiel loaded with spherical particles.
Jour. I.E.E. 94 (1947) 65

80) LICHTENECKER K.
Zur Widerstandsberechnung mischkristallfreier Legierungen.
Phys. Zeits. 10 - 25 (1909) 1 005

81) LICHTENECKER K. Uber den Widerstand gewisser zusammengesetzter Körperlicher leiter.
Phys. Zeits. XIX (1918) 374

82) LICHTENECKER K. Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate.
Phys. 15 Avril (1924) 169 . 1 Mai (1924) 193 .
15 Mai (1924) 225 .

83) LICHTENECKER K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und Künstlicher Mischkörper.
Phys. Zeits. 27 (1926) 115

84) LICHTENECKER K.
ROTHER K. Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgmeinen Prinzipien der stationären Strömung.
Phys. Zeits. 32 (1931) 255

85) LOOR G.P. de Method of obtaining information on the internal dielectric constant of mixtures.
Appl. Sci. Res. B 3 (1953) 479

86) LOOR G.P. de Quelques calculs sur la relaxation des mélanges hétérogènes.
Arch. Sci. GENEVE 9 (1956) 41

87) LOOR G.P. de Dielectric properties of heterogeneous mixtures with a polar constituent.
Appli. Sci. Res. B 11 (1965) 310

88) LOOYENGA H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures.
Physica 31 (1965) 401

89) MATSUMURA S.
NAIKI T.
FUJITA K. The dielectric constant of emulsions.
Oyô Butsuri 25 (1956) 396

90) MAXWELL J.C. Electricity and magnetism.
Clarendon Press OXFORD (1892)

91) MEAKINS R.J. Mechanisms of dielectric absorption in solids.
Progress in dielectrics 3 (1961) 151
Heywood and Co. Ltd LONDON

92) MEREDITH R.E.
TOBIAS C.W.
Conductivities in emulsions.
J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 286

93) MEREDITH R.E.
TOBIAS C.W.
Conduction in heterogeneous systems.
Adv. Electr. and Electr. Eng. II . 2 (1962) 15
Interscience - Publishers NEW-YORK - LONDON

94) MONGE P.
Contribution à l'étude de la surfusion du mercure.
Thèse de Doctorat d'Etat - BORDEAUX-PAU - (1968)

95) MOUNIER S.
SIXOU P.
A contribution to the study of conductivity and dipolar relaxation in doped ice crystals.
Int. Symp. on Phys. of Ice - MUNICH - (1968)

96) NAIKI T.
MATSUMURA S.
Dielectric constant of mixed systems.
Oyô Butsuri 27 (1958) 465

97) NEKRASOV M. M.
Measurement of the dielectric losses for heterogeneous dielectrics.
Izvest. Kiev. Politekh. Inst. 16 (1954) 114

98) OBADIA-MINAULT F.
Propriétés diélectriques des émulsions de glace lourde.
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables.
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

99) OKER-BLOM
Thierische Säfte und Gewebe in physikalsich-chemischer Beziechung.
Archiv. Für Die Gesammte Physiologie 79 (1900) 510

100) O'KONSKI C.T.
HARRIS F.E.
Electric free energy and the deformation of droplets in electrically conducting systems.
J. Phys. Chem. 61 (1957) 1172

101) PAULY H.
SCHWAN H.P.
Über die Impedanz einer Suspension von Kugelförmigen Teilchen mit einer Schok.
Zeitschrift Naturforschung 14b (1959) 125

102) PAULY H.
PACKER L.
SCHWAN H.P.
Electrical properties of mitochendrial membranes.
J. Biophys. Biochem. Cytol. 7 (1960) 589

103) PAULY H.
PACKER L.
The relationship of internal conductance and membrane capacity to mitochendrial volume.
J. Biophys. Biochem. Cytol. 7 (1960) 603

104) PAULY H.
PACKER L.
Uber die elektrische Kapazität der Zellmenbran und die Leitfähigkeit des Zytoplasmas von Ehrlich-Asritestumorzellen.
Biophysik. 1 (1963) 143

105) PEARCE C.A.R.
The mechanism of the resolution of water in oil emulsions by electrical treatment.
Br. J. Appl. Phys. 5 (1954) 136

106) PEARCE C.A.R.
The electrical conductivity and permittivity of mixtures with special reference to emulsions of water in fuel oil.
Br. J. Appl. Phys. 6 (1955) 113

107) PLANCK M.
Electromagnétisme.
Félix Alcan Edit. PARIS (1939)

108) PRADHAN B.P.
GUPTA R.G.
Dielectric constants of mixtures.
J. Sci. Ind. Research (India) 18 B (1959) 185

109) QUIVY D.
Sur la permittivité et la perméabilité magnétique des mélanges.
Bull. Soc. F. Elect. 8 - 88 (1958) 214

110) RABINOVITCH M.
Contribution à l'étude de la permittivité de poudres diélectriques et de mélanges de poudres à 10 000 MHz.
Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX (1964)

111) Lord RAYLEIGH
On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium.
Phil. Mag. 34 (1892) 481

112) REESS J.
Analyse critique des lois de mélange relatives à la permittivité complexe des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses dans la bande X.
Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX-PAU - (1968)

113) REYNOLDS J.A.
HOUGH G.
Formulae for dielectric constant of mixtures.
Proc. Phys. Soc. Section B.T. 10 (1957) 769

114) SAINT-GUIRONS H.
EVRARD G.
Propriétés diélectriques des émulsions de glace dopée
Coll. Int. sur les Propriétés des Etats Métastables
PAU (1968) B.S. C.N.R.S. 30 - 160 - 1639

115) SCHWAN H.P.
MOROWITZ H.J.
Electrical properties of the membranes of the pleuropneumonialike organism A 5969
Biophysical Journal 2 (1962) 395

116) SCHWAN H.P.
SCHWARZ G.
MACZUK J.
PAULY H.
On the low-frequency dielectric dispersion of colloïdal particles in electrolyte solution.
J. Physical Chemistry 66 (1962) 2626 . 10

117) SCHWARZ G.
A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloïdal particles in electrolyte solution.
J. Physical Chemistry 66 (1962) 2636

118) SCHWARZ G.
SAITO M.
SCHWAN H.P.
On the orientation of non-spherical particle in an alternating electrical field.
J. Chem. Physics 43 (1965) 3562

119) SHERMANN P.
Emulsion science.
Academic Press - LONDON - (1968)

120) SILLARS R.W.
The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes.
J. Inst. Electr. Engrs. LONDON 80 (1937) 378

121) SIXOU P.
Etude des propriétés diélectriques des matériaux hétérogènes (couches). Influence de la polarisation interfaciale.
Thèse de Doctorat d'Etat - PARIS - ORSAY - (1965)

122) SMYTH C.P.
Dielectric behaviour and structure.
Mac Graw Hill Book Co. (1955)

123) TEMPEL M. van den
Stability of "oil-in-water" emulsions. The electrical double layer at the oil-water interface.
Rec. Trav. Chim. 72 (1953) 419

124) THACHER H.C.
The dielectric properties of dispersed liquids : the theory of dielectric constant.
J. Phys. Chem. 56 (1952) 795

125) TIEDT J.
TRUTER E. V.
The behaviour of wool-wax and its constituents in "water-in-oil" emulsions.
J. Appl. Chem. 2 (1952) 633

126) TRUKHAN E. M.
Dispersion of the dielectric constant of heterogeneous systems.
Soviet Physics 4 n° 12 (1963) 2560

127) TRUTER E. V.
The constitution of wool wax.
Quat. Rev. Chem. Soc. LONDON 56 (1951) 390

128) VICQ G.
Contribution à l'étude dans les bandes S et X des permittivités des mélanges de poudres cristallines et de liant.
Thèse de 3° Cycle - BORDEAUX - (1968)

129) VOET A.
Dielectrics and rheology of non-aqueous dispersions.
J. Phys. Colloïd. Chem. 51 (1947) 1037

130) VOET A.
The electrical approach to particle flocculation in concentrated non-aqueous dispersions.
Ann. Ink. Maker. 31 n° 12 67 (1953) 34

131) VOET A.
The dielectric constant of emulsions of the "water-in-oil" type.
J. Phys. Chem. 66 (1962) 2259

132) WAGNER K. W.
Erklärung der dielektrisschen Nachwirkungsvorgänge auf Grund MAXWELL scher Vorstellungen.
Archiv. Für. Elektr. 2 (1914) 372

133) WEISS E.
GERDES E.
HOFFMANN H. J.
Messungen der Komplexen Dielektrizitätskonstanten von wasser und wassrigen KCl-Lösungen bei 10 und 20 em Wellenlange.
Z. Phys. Chem. 228 (1964) 51

134) WIENER O.
Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung.
Abh. Math. Phys. Kgl. Sächs. Ges. Wiss 32 (1912) 509

135) WYLLIE G.
Theory of polarisation and absorption in dielectrics:an introductory survey.
Progress in dielectrics 2 (1960)
Heywood and Co. Ltd. LONDON

VU et PERMIS D'IMPRIMER

PAU , le Janvier 1971

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

M. DESCOTES